

I. *Untersuchung einiger Säuren, welche mit Schwefelsäure aus organischen Stoffen gebildet werden; von J. J. Berzelius.*

(Aus den Kongl. vetensk. acad. Handlingar, vom Verfasser übersandt.)

Nachdem die Untersuchungen über die Natur des Aethers es vollständig bewiesen zu haben scheinen, daß dieser Körper einige, wenn nicht gar alle den Basen zukommenden Eigenschaften besitzt, und auf seine Weise mit Säuren zu sowohl neutralen als sauren, den Salzen ähnlichen Körpern verbunden werden kann, ergiebt sich als Folge, daß das, was wir längst unter den Namen Weinschwefelsäure, Phosphorschwefelsäure u. s. w. kennen, doppelt-schwefelsaurer, phosphorsaurer u. s. w. Aether (oder, wie wir es jetzt zu nennen pflegen, Aethyloxyd) ist, welcher zur Bildung neutraler Verbindungen mit anderen Basen eine ähnliche Neigung hat als z. B. das saure weinsaure Kali, die eisenhaltige Blausäure, oder die Verbindung des Eisencyanürs mit Cyanwasserstoffsäure u. s. w., wobei neutrale Doppelsalze entstehen, wenn der zuvor nicht neutralisirte Theil der Säure mit einer anderen Basis gesättigt wird. Weinschwefelsaures Kali ist dann nichts anderes als ein Doppelsalz, nämlich schwefelsaures Aethyloxyd-Kali. Zwischen dem Aether und anderen Basen herrscht indess der Unterschied, daß der erstere, sobald er einmal außer dem Verbindungszustand dargestellt ist, als Aether, keine basischen Eigenschaften besitzt und keine freie wasserhaltige Säure sättigt. Dieser Umstand kann mehren Ursachen zugeschrieben werden, unter denen die richtige zu finden nicht leicht ist. Es kann davon herrühren, daß die Verwandt-

schaft des Aethers zu Säuren zu schwach ist, um diese von ihrem Wasser zu trennen, welches letztere dagegen mit Hülfe der Wärme den Aether aus der Weinschwefelsäure abscheidet. Es kann auch möglicherweise daraus entspringen, daß Aether und Aethyloxyd gar nicht dieselben Körper sind, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung haben; eine Idee, welche schon Couërbe aufzustellen gesucht hat. Mag es sich indeß hiemit verhalten wie es wolle, so sieht man doch ein, daß die Abneigung des Aethers zur Verbindung mit Säuren bei directer Zusammenmischung nichts beweist gegen die Basen-Natur eines Körpers, welchen wir Aethyloxyd nennen. Es entsteht natürlicherweise aber dann die Frage: ob alle die Säuren, welche durch Verbindung eines organischen Körpers mit einer unorganischen oder vielleicht auch organischen Säure entstehen, als saure Salze eines den Basen gleichgearteten Körpers betrachtet werden müssen?

Vergleichen wir die bisher untersuchten Säuren dieser Art, deren sehr wenige sind, so entdecken wir darunter solche, von denen sich bestimmt sagen läßt, daß das Verhalten nicht so ist. Eine solche ist von Mitscherlich entdeckt, untersucht und beschrieben worden, unter dem Namen *Benzoëschwefelsäure*. Sie besteht im wasserhaltigen Zustand aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Benzoësäure und einer nicht bestimmten Anzahl Atome Wasser. Es würde kein Widerspruch darin liegen, die Benzoësäure hier als Basis zu betrachten und die Zusammensetzung der Säure als $Bz\ddot{S} + H\ddot{S}$ auszudrücken, worin denn das Wasser gegen ander oxydirte Basen ausgetauscht würde. Allein so verhält es sich nicht; sie sättigt nämlich 2 At. Basis, und enthält also in ihrem wasserhaltigen Zustande vermuthlich 2 Atome Wasser. Die Benzoësäure hat also durch ihre Gegenwart keine Veränderung in dem Sättigungsvermögen der Schwefelsäure hervorgebracht; sie hat bloß die Eigenschaften der

Säure und deren Salze geändert, und ist mit ihr auf eine solche Weise verbunden, daß sie, so viel wir wissen, durch keinen anderen sauren oder basischen Körper ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann, wobei ihre Zersetzung der Umstand zu seyn scheint, welcher den Zusammenhang mit der Schwefelsäure aufhebt. Vergleichen wir nun die *Weinschwefelsäure* mit der Benzoëschwefelsäure, so zeigen sich in dem Verhalten derselben bestimmte und wesentliche Unterschiede.

1) In der Weinschwefelsäure sättigt die Schwefelsäure nur halb so viel Basis, als sie für sich sättigen würde. In der Benzoëschwefelsäure ist ihr Sättigungsvermögen unverändert. 2) Ein weinschwefelsaures Salz, warm mit einem Ueberschuß von Basis behandelt, wird in schwefelsaures Salz verwandelt, während das Aethyl-oxyd sich abscheidet, und sich selten in der Eigenschaft als Aether, sondern gewöhnlich als Alkohol zeigt. Ein benzoëschwefelsaures Salz mit einem Ueberschuß an Basis behandelt, unter Umständen, die nicht die Benzoësäure zerstören, giebt dagegen keine Spur von schwefelsaurem Salz. Die Benzoëschwefelsäure enthält also keinen Körper, welcher durch eine Basis ersetzt werden kann. 3) Weinschwefelsäure giebt keine sauren oder wenige basische Salze; Benzoëschwefelsäure bringt beide Arten hervor.

Aus dem Angeführten ist also klar, daß diese beiden Säuren als Prototypen zweier verschiedenen Klassen von zusammengesetzten Säuren angesehen werden können. Die eine derselben bildet, wie die Weinsäure, saure Salze, welche die eine Hälfte der Säure durch einen organischen Körper, als Basis, gesättigt enthalten, und, wenn die zweite Hälfte durch eine andere Basis genau gesättigt wird, ein Doppelsalz beider Basen bilden, allein durch einen Ueberschuß der letzten Base einen entsprechenden Theil der organischen Base abgeben und in ein einfaches Salz mit der Säure übergehen. Von solcher

Art sind die Säuren, welche vom Aethyloxyd, Methyloxyd (Holzäther), Glycerin und anderen noch nicht recht bekannten Körpern hervorgebracht werden. Die andere Klasse enthält keinen basischen Körper, das Sättigungsvermögen der Säure ist darin unverändert, und die Säure kann mit gewissen Basen saure oder basische Salze bilden. Zu dieser Klasse gehört von den bekannten Säuren nur eine mit Sicherheit, nämlich die schon als Prototyp angeführte.

Hiebei entsteht nun die Frage: Sind alle die Säuren, in denen das Sättigungsvermögen der Schwefelsäure auf die Hälfte zurückgeführt ist, solche, welche als saure Salze eines den Basen analogen organischen Körpers angesehen werden müssen?

Liebig's Untersuchungen über die *Isaethionsäure* haben gezeigt, daß das Verhalten möglicherweise anders erklärt werden kann, und daß es Fälle giebt, in welchen die Schwefelsäure die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren zu haben scheint, in Wirklichkeit aber auf Unterschwefelsäure reducirt worden ist, die also ihr Sättigungsvermögen unverändert behalten hat. Wir wollen nun einige der Verbindungen der Schwefelsäure mit organischen Stoffen durchgehen, um diesen Punkt zu untersuchen, weil es theoretisch von Wichtigkeit wäre, wenn man beweisen könnte, daß die Schwefelsäure in dem Falle, wo sie mit einem organischen, durch Basen nicht auszutreibenden Körper verbunden ist, und desungeachtet die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren zu haben scheint, auf Unterschwefelsäure reducirt worden sey.

1) Isaethionsäure.

Diese, von Magnus entdeckte Säure giebt, nach dessen Versuchen, wenn sie in der Wärme mit Kali übersättigt wird, keinen Aether oder Alkohol, und erzeugt also auf diese Weise kein schwefelsaures Salz.

Sie hat indess genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Sättigungsvermögen, wie die Weinschwefelsäure. Daraus folgt unstreitig, daß die einzelnen Atome darin auf eine andere Weise gepaart sind, wie in der Weinschwefelsäure. Liebig hat zu beweisen gesucht, daß sie, statt Schwefelsäure, Unterschwefelsäure enthalte. Er beweist dies durch folgenden Versuch: Er vermischt isaethionsaures Kali mit Kalihydrat, trocknet das Gemenge ein und erhitzt es bis zur anfangenden Zerstörung des organischen Stoffs. Wird dann die Salzmasse in Wasser gelöst und mit Salzsäure in Ueberschuß behandelt, so entwickelt sich schweflige Säure, besonders, wenn die Masse erhitzt wird. Dasselbe ist der Fall beim unterschwefelsauren Kali, nicht aber beim weinschwefelsauren Kali, und daher sieht Liebig es als einen Beweis an, daß die Isaethionsäure Unterschwefelsäure enthalte. Da aber dann das Uebrige vereinigt seyn muß mit dem einen, von der Schwefelsäure abgegebenen Atom Sauerstoff, so stellt er sich vor, daß, bei Bildung der Säure, ein Doppelatom Wasserstoff des Aethyloxyds sich mit einem Atom Sauerstoff der Schwefelsäure vereinige, und dadurch eine untrennbare Verbindung von 1 Atom Wasser, 1 At. eines organischen Körpers, $=C^4H^8O$, und 1 At. Unterschwefelsäure entstehe. Diese Säure würde dann, abweichend von andern wasserhaltigen Säuren, die Eigenschaft besitzen, daß sie bei ihrer Verbindung mit Basen das Wasser behält, welches er bei einer Temperatur über $300^{\circ} C.$ vergebens von ihr auszutreiben suchte. Diese Thatsache scheint der theoretischen Ansicht nicht günstig zu seyn. Gewiß kann Wasser von Salzen bei einer 100° übersteigenden Temperatur zurückgehalten werden; allein diese Fälle sind selten, und gelten nicht für alle Salze, welche eine Säure geben kann. Die Kalisalze geben in der Regel ihr Wasser leicht ab. Das isaethionsaure Kali verliert kein Wasser eher als es, bei $400^{\circ} C.$, anfängt zersetzt zu wer-

den, und daraus darf man wohl mit einiger Sicherheit schließen, daß das alsdann fortgehende Wasser nicht fertig gebildet vorhanden war, sondern erst bei der Temperatur, die es austrieb, gebildet wurde. Versucht man nun die Zusammensetzungsweise der Säure zu erklären, so ergibt sich, daß sie bestehen müsse aus 1 At. Unterschweifelsäure und 1 Atom Aethyl-Bioxyd, oder, wie wir's nennen können, Aethylsuperoxyd, welches sich nicht, wie das Aethyloxyd, als Basis mit Säure verbindet. Die isaethionsauren Salze wären folglich Verbindungen von einem Atom unterschweifelsauren Salz mit einem Atom Aethylbioxyd.

Um durch eigene Versuche zu ermitteln, in wiefern die Isaethionsäure wirklich isomer sey mit der Weinschwefelsäure, zerlegte ich ihr bei 150° C. getrocknetes Barytsalz, und bekam daraus die Menge Barytsalz, welche eine solche Zusammensetzung voraussetzt. Magnus's und Liebig's Angabe, daß die Isaethionsäure isomer sey mit der Weinschwefelsäure, ist also vollkommen richtig.

Inzwischen bleibt noch zu beweisen, daß das von Liebig durch Behandlung mit Kali erhaltene Resultat wirklich den daraus gezogenen Schluss rechtfertige. Liebig stützt sich auf den Umstand, daß das weinschwefelsaure Kali nicht dasselbe Resultat giebt; aber dies beweist nicht, was es beweisen soll, denn das Aethyloxyd geht in Form von Alkohol fort, ohne daß es zerlegend auf das schwefelsaure Kali einwirken kann. Der Versuch müßte mit einem Körper geschehen, welcher zurückbleibt, und zerstört wird, ohne sich zu verflüchtigen.

Um hiebei einige Gewißheit zu erlangen, daß nicht bei einer gewissen Temperatur ein mit Kalihydrat und einem nicht flüchtigen organischen Körper gemengtes schwefelsaures Kali einander unter Bildung von schwefligsaurem Kali zersetzen, was wohl möglich wäre, löste ich schwefelsaures Kali und Seife in Aetzkalilauge auf, dunstete das

Gemenge zur Trockne ein, und erhitze es, bis der größte Theil der fetten Säuren zerstört war. Als die schwarzgraue Salzmasse in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt wurde, entwickelte sich Kohlensäuregas und ein erstickender saurer Geruch, ein solcher, wie man bei Crell's Fettsäure erhält, welcher als ein mit Salzsäure verunreinigtes scharfes Product der trocknen Destillation von Oelen (Brandes's *Acrolein*) angesehen wird; allein keine Spur von schwefliger Säure war zu entdecken, selbst als die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wurde.

Der Versuch wurde noch einmal angestellt, nur Zucker statt der Seife zugesetzt, und die Hitze unterhalten, bis das durch Einfluß des Kali gebildete *Humin* ¹⁾ größtentheils zerstört worden war. Die halbfüssige Masse löste sich nach dem Erkalten mit brauner Farbe in Wasser, und Schwefelsäure fällte daraus Humin, welches beim Kochen zusammenbackte, aber es entwickelte sich keine schweflige Säure, weder in der Kälte noch bei fortgesetztem Kochen. Darnach scheint es also, als lasse sich schwefelsaures Kali durch Erhitzung mit Kalihydrat und nicht flüchtigen brennbaren Stoffen nicht in schwefligsaures zerlegen, sondern als halte es sich unverändert, bis es in höherer Temperatur auf ein Mal in Schwefelkalium übergeht. Es ist bekannt, daß schwefligsaures Kali bei starker Erhitzung auf gleiche Weise in ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium verwandelt wird, und daß schwefelsaures Kali, in schwacher Auflösung und in einem bedeckten Gefäß, allmählig von organischen Stoffen reducirt wird, nicht zu schwefligsaurem Kali, sondern zu Schwefelkalium.

Diese Umstände geben also Liebig's Versuchen

- 1) Ich habe geglaubt, daß der unrichtig gewählte Name *Ulm* gegeben werden müsse. Statt dessen habe ich in der französischen Ausgabe meines Lehrbuchs die Benennung *Géine* angewandt; allein später auch diese gegen *Humin* vertauscht, weil der Stoff der Hauptbestandtheil des *Humus* ist.

viel Gewicht und scheinen zu beweisen, dafs, so oft der Rückstand, bei Uebergiefsung mit Salzsäure, schweflige Säure giebt, diese Säure oder Unterschwefelsäure wirklich in der untersuchten Verbindung enthalten war.

2) Benzinschwefelsäure.

Unter diesem Namen hat Mitscherlich eine Säure beschrieben, welche aus $C^{12}H^{10} + S^2O^5$ besteht. Man würde sie ohne Bedenken Benzid - Unterschwefelsäure nennen, und als zusammengesetzt aus 1 At. Benzid ¹⁾ und 1 At. Unterschwefelsäure betrachten können, wenn nicht Mitscherlich noch einen anderen Körper entdeckt hätte, bestehend aus $C^{12}H^{10} + SO^2$, welchem die Eigenschaften einer Säure fehlen, und welchen er Sulfobenzid nennt. Es ist klar, dafs die Säure auch als zusammengesetzt aus 1 At. von diesem Körper und 1 At. Schwefelsäure betrachtet werden kann, und dann Sulfobenzidschwefelsäure genannt werden mufs. Es ist für jetzt nicht möglich durch Versuche zu bestimmen, welche dieser Ansichten die richtigere sey. Welche von ihnen man indess auch wählen möge, so ist doch klar, dafs die darin befindliche Säure ihr Sättigungsvermögen unverändert behalten hat ²⁾. Sie gehört also offenbar zu derselben Klasse von Säuren, wie die Benzoëschwefelsäure.

Dadurch, dafs der mit der Säure verbundene organische Körper in der Benzid - Unterschwefelsäure keinen Sauerstoff enthält, ist das Resultat klar. Enthielte die Säure z. B. $C^{12}H^{10}O + \ddot{S}$, so würde hier, wie bei der Isaethionsäure, keine Sicherheit vorhanden seyn, denn

1) Hinsichtlich der Ideen über einen Körper, welcher Benzid genannt wird, mufs ich auf mein Lehrbuch der Chemie, Bd. VI, S. 185 (Cas- sel 1836), verweisen.

2) Das wasserfreie Kupfersalz z. B. ist nämlich: $C^{12}H^{10}S^2O^5 + \ddot{Cu}$. — S. Annal. Bd. XXXI S. 286. P.

die Säure könnte dann eben so gut als zusammengesetzt aus $C^{12}H^{10} + 2S$ betrachtet werden. Aus diesem Grunde wählte ich zur Fortsetzung dieser Untersuchung die folgende Säure.

3) Naphthalinschwefelsäure.

Nach Faraday, der bekanntlich diese Säure entdeckt hat, besteht sie aus 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Naphthalin ($20C + 16H$), und sättigt genau halb so viel Basis als die Schwefelsäure außerhalb dieser Verbindung sättigen würde. Außerdem fand Faraday noch eine kleine Portion einer anderen Naphthalinschwefelsäure, welche mit der vorbergehenden gleich zusammengesetzt zu seyn schien, aber darin von ihr abwich, daß ihr Barytsalz viel schwerlöslicher in Wasser war, beim Abdampfen der Lösung leicht in Krystallen anschoß und beim Erhitzen verglimmte, statt daß das andere Salz mit blauer Flamme verbrannte, weshalb Faraday das eine Salz *glowing* und das andere *flaming sulphonaphthalate of baryta* nannte. Da das Resultat seiner Untersuchung ihn zu der Annahme leitete, daß Naphthalin und Schwefelsäure sich ohne Zersetzung verbinden, so untersuchte er nicht weiter, ob eine andere als diese beiden Säuren gebildet werde. Es ist indeß klar, daß wenn die von ihm entdeckte Säure 1 At. Unterschwefelsäure statt 2 At. Schwefelsäure enthielte, auch andere Producte entstehen müßten. Diefes ist auch der Fall, und daher will ich hier meine Versuche über die Bereitung dieser Säure anführen.

Bereitung der Naphthalinschwefelsäure. Faraday erhielt sie mit Naphthalin und concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure. Wöhler und Liebig haben gezeigt, daß sie auch mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten werden kann, und dabei sehr wenig wasserhaltige Schwefelsäure gebildet wird, so daß man, bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt, nur eine unbedeutende Menge schwe-

felsauren Baryt bekommt. Ich habe beide Methoden versucht.

a) *Mit wasserhaltiger Schwefelsäure.* Das Naphthalin zu diesen Versuchen ward mit Wasser destillirt, getrocknet, geschmolzen und eine halbe Stunde lang in 100° C. erhalten, um es von Wasser zu befreien. Die Schwefelsäure wurde destillirt, und sodann eine Weile in einem Platingefäß gekocht, um sie als von allem überflüssigen Wasser befreit ansehen zu können; sie wurde dann in eine Flasche mit Glasstöpsel gethan und darin erkalten gelassen. Das Naphthalin, welches in kleinen Portionen hineingeschüttet wurde, färbte sich auf der Oberfläche purpurroth, löste sich aber langsam. Darauf wurde die Säure im Wasserbade bis 100° C. erhitzt. Sobald das Naphthalin schmolz, löste es sich in der Säure und färbte diese gelbbraunlich roth. Von Entwicklung irgend eines Gasförmigen konnte keine Spur entdeckt werden, auch kein Geruch nach schwefliger Säure. Das Naphthalin wurde so lange zugesetzt, bis die Säure beim Eintröpfeln in Wasser nichts von demselben fallen liefs. Es zeigte sich gewifs immer eine geringe Trübung, aber diese schien nicht Naphthalin zu seyn. Sobald die Säure so viel Naphthalin gelöst hatte, dafs sie, nach halbstündiger Digestion, bei Verdünnung deutlich Naphthalin absetzte, hielt ich den ferneren Zusatz desselben für zwecklos. Die Säure wurde erkalten gelassen; sie theilte sich dabei nicht in zwei verschiedene Lagen, wie bei Faraday's Bereitungsverfahren. Es war eine vollkommen klare, rothe, schleimige Flüssigkeit, ganz einer filtrirten Auflösung von rothem Sago in kochendheifsem Wasser ähnlich.

Bei Vermengung mit Wasser entwickelte sich wenig Wärme, und das Gemenge trübte sich von Naphthalin, welches in feinen Schuppen niederfiel. In der Wärme zerflofs es zu einem gelbbraunen Oel, welches beim Erkalten krystallinisch gestand. Aus der

erkalteten Lösung schloß eine neue Portion von dem darin gelösten Naphthalin an. Die filtrirte klare Flüssigkeit war hell braungelb. Das auf dem Filter Gebliebene löste sich in geringer Menge in dem Waschwasser und trübte das zuvor Durchgegangene. Es wurde besonders aufgesammelt, und schien Naphthalin zu seyn, dessen Geruch es hatte; Ammoniak zog aber Naphthalinschwefelsäure aus und hinterließ Naphthalin ungelöst.

Die filtrirte saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt in kleinen Portionen versetzt, bis alle Schwefelsäure gefällt war. Der schwefelsaure Baryt hatte einen schwachen Stich in's Rothe. Die filtrirte saure Flüssigkeit wurde ferner mit kohlensaurem Baryt versetzt, wobei ein Theil des neugebildeten Salzes niederfiel und die Flüssigkeit so dick als eine Grütze wurde. Durch vollständiges Sättigen mit Baryt und Erwärmen löste sich das abgesetzte Salz zum größten Theil wieder auf.

b) *Mit wasserfreier Schwefelsäure.* Bei dieser Bereitungsweise zeigten sich einige Ungleichheiten. Dabei entwickelt sich immer der Geruch von schwefliger Säure. Es ist ungewiß, ob diese Entwicklung eine nothwendige Folge von der Bildung der Naphthalinschwefelsäure ist; sie kann herrühren von der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf schon gebildete Naphthalinschwefelsäure, eine Einwirkung, welche schwerlich verhindert werden kann. Indefs zeigt sie sich auch, wenn man trocknes Naphthalinpulver neben einem offenen Gefäß mit wasserfreier Schwefelsäure unter eine Glasglocke stellt. Nach drei Tagen hatte das Naphthalin ungefähr ein Drittel seines anfänglichen Gewichts gewonnen. Die Luft in der Glocke roch nach schwefliger Säure. Die Masse war roth, fest und rauchte als sie an die Luft kam, zum Beweis, daß die gebildete Naphthalinschwefelsäure eine Portion Schwefelsäure aufgenommen hatte, die noch nicht zu dem unangegriffenen Naphthalin eindringen konnte. Bei Vermischung mit Wasser blieb viel

Naphthalin ungelöst, die Lösung war braunroth, und gab, bei Sättigung mit kohlen saurem Baryt, einen schwach rosenrothen schwefelsauren Baryt.

Leitet man wasserfreie Schwefelsäure in vollkommen trocknes Pulver von Naphthalin, auf die Weise, daß man das Pulver in eine Vorlage legt, und die Säure, durch Destillation bei ganz gelinder Wärme, tropfenweise hineinleitet, so vereinigen sich beide mit Heftigkeit, und dabei sah ich einmal ein schwaches gelbliches Feuerphänomen ausbrechen, als ein Tropfen längs einem hervorspringenden Naphthalinschüppchen herabsank. Dieses wird vermieden, wenn man die Masse geschmolzen erhält, weil die Säure dann sogleich einen Ueberschuß von Naphthalin antrifft. Die Masse wird erst roth und nach einer Weile dunkelbraun. Bei dieser Gelegenheit muß man das Naphthalin in Ueberschuß anwenden, um der Bildung anderer Producte, als das beabsichtigte, zuvorzukommen, was indess schwerlich ganz vollkommen erreicht werden kann. Die Masse wird in kochendem Wasser gelöst, wobei das Naphthalin schmilzt und auf der Flüssigkeit schwimmt, wo es nach dem Erkalten gesteht. Auch hier schießt aus der erkaltenden sauren Flüssigkeit eine Portion Naphthalin an. Der durch Sättigung der Flüssigkeit mit kohlen saurem Baryt erhaltene schwefelsaure Baryt ist blafsroth. Die gesättigte Lösung ist eben so gefärbt. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird der Baryt zum größten Theil gefällt; er nimmt den Farbstoff mit sich und erhält dadurch einen Stich in's Rothe; die Flüssigkeit wird farblos. Weiterhin werden wir auf den den schwefelsauren Baryt färbenden Stoff zurückkommen. Er enthält gleichfalls eine eigene Säure.

Das ungelöste Naphthalin ist nicht weiß, sondern zieht sich in's Gelbe. Es enthält auch Producte von der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin, auf welche wir weiterhin zurückkommen werden. Diese Producte werden bei Anwendung wasserhaltiger Schwe-

felsäure in weit geringerer Menge erhalten. Ihre Entstehung scheint also mit Sicherheit nicht nothwendig bei der Bildung der Naphthalinschwefelsäure zu seyn.

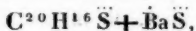
Naphthalinschwefelsaurer Baryt. Wenn die farblose Säure aufs Neue mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die filtrirte Lösung abgedunstet wird, so schießt, sowohl bei fortgesetztem Abdunsten in gelinder Wärme, als auch beim Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung, eine milchweißse, warzenförmige Masse an, welche aller Zeichen einer regelmässigen Krystallform ermangelt, und sich so wie es Faraday beschrieben verhält. Wenn die letzte Mütterlauge endlich dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt wird, setzt sie unaufhörlich dieselbe Masse ab und wird noch schleimiger. Abgegossen und eingetrocknet hinterläßt sie eine geringe Portion einer weissen, durchscheinenden, gummiähnlichen Masse, welche an der Luft, besonders wenn sie lange vom Sonnenlicht getroffen wird, sich zuerst gelblich und dann braungelb färbt.

Bloß zu Ende meiner Versuche über die Bereitung der Naphthalinschwefelsäure glückte es mir, aus dem gefällten schwefelsauren Baryt das von Faraday *glowing sulphonaphtalate of baryta* genannte Salz auszuziehen.

Um zu entscheiden, ob in dem Barytsalz das Naphthalin in der Eigenschaft einer Basis die Hälfte der Schwefelsäure sättige, wie das Aethyloxyd in der Weinschwefelsäure, verwandelte ich einen Theil des naphthalinschwefelsauren Baryts in Kalisalz, löste dieses sodann kochend in einer concentrirten Lauge von Kalihydrat, und kochte es längere Zeit damit in einem Destillationsgefäße. Keine Spur von Naphthalin folgte den Wasserdämpfen, wogegen freies Naphthalin sich lange vor dem Kochen des Wassers mit dessen Dämpfen sublimirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schloß naphthalinschwefelsaures Kali unverändert wieder an, und in dem Gemenge konnte keine Spur von neugebildetem schwefelsauren Kali ent-

deckt werden. Daraus dürfte also zu schliessen seyn, *dafs das Naphthalin nicht in der Eigenschaft einer Base mit der Säure verbunden ist.*

Nach den vorhin von mir angeführten Ansichten mufste also das Naphthalin mit Unterschwefelsäure verbunden seyn. Um dieses auszumitteln, dunstete ich das Gemenge von Kalisalz und Kalihydrat in einem Platintiegel zur Trockne, und erhitzte es, bis das Naphthalin zu sublimiren und die Masse dunkel zu werden anfang. Nach Auflösung in Wasser roch sie nach Kreosöt und liefs einen schwarzbraunen Stoff ungelöst zurück. Die Lösung war dunkelgelb, und gab mit Salzsäure einen weifslichen Niederschlag, welcher träge niedersank und aus feinen Krystallschüppchen bestand. Noch mehr von diesem Stoff zog Alkohol aus dem in Wasser Unlöslichen. Näher untersucht habe ich diesen Stoff nicht. Die Flüssigkeit, mit Salzsäure angesäuert, roch nach schwefeliger Säure, welche beim Kochen der Flüssigkeit in Menge entwickelt wurde. Diefs stimmte also vollkommen mit der Idee überein, *dafs Naphthalin mit Unterschwefelsäure verbunden sey.* Es blieb nun noch übrig, dieses durch Bestimmung des Barytgehalts im Barytsalz aufser aller Frage zu setzen. Besteht das Salz aus



so müssen 100 Th. Salz 40,584 Th. schwefelsauren Baryt geben; besteht es dagegen aus $\text{BaS} + \text{C}^{20}\text{H}^{16}$, so wird es nur 41,81 Th. von letzterem liefern. Der Unterschied ist so grofs, dafs durch das Schwanken der Beobachtungsfehler keine Unsicherheit entstehen kann. Faraday giebt an, dafs er 41,714 Proc. schwefelsauren Baryt erhalten habe, in einigen Versuchen auch mehr. Bei meinen ersten Versuchen erhielt ich 41,74 Procent. Offenbar stimmen also auch diese Versuche mit der Ansicht, dafs die Säure Unterschwefelsäure enthalte. Bei Wiederholung der Analyse bekam ich jedoch 43,75 Proc. schwefelsauren Baryt, und bei 12 Analysen mit Salzpor-

tionen, die ich allerlei Reinigungsmethoden unterworfen hatte, schwankte das Resultat zwischen 41 und 46 Proc. Offenbar hatte ich es also mit einem Gemenge zu thun, welches nach verschiedenen Krystallisationen in verschiedenem Verhältnisse erhalten wurde.

War es Faraday's *glowing salt*? Ich hatte bei einer der Bereitungsweisen 0,5 Grm. davon erhalten; ich analysirte es, und bekam 41,93 Proc. schwefelsauren Baryt. Faraday hat 42,4 Proc. erhalten. Dieses Salz konnte es also nicht seyn.

Es schien möglich, daß sich ein basisches Barytsalz bildete, obwohl ein solches etwas Ungewöhnliches wäre. Ich setzte deshalb Schwefelsäure zu der Auflösung des Salzes, so daß die Flüssigkeit deutlich auf Säure reagirte, filtrirte, verdunstete und wusch den Ueberschuß der Säure mit Alkohol fort. Das Salz gab 43,9 Proc. schwefelsauren Baryt. Diefß beweist, daß die Vorstellung von einem basischen Salze unrichtig war, auch daß kein Hinterhalt von kohlen saurem Baryt, welcher etwa in der Flüssigkeit gelöst war, Theil daran nahm.

Unter wiederholten Auflösungen und Abdunstungen, Fällungen mit Schwefelsäure und abermaligen Sättigungen mit kohlen saurem Baryt, nahmen meine Lösungen allmählig eine mehr und mehr gelbe Farbe an, und das daraus sich absetzende Salz fing an sich zu färben. Ich glaubte nun, daß der gummiartige gelb werdende Stoff, welchen die letzte Mutterlauge hinterließ, sich in größerer Menge eingemengt befände und ein Barytsalz von einer Säure mit größerem Sättigungsvermögen wäre. Ich fällte deshalb einen Theil des Baryts mit Schwefelsäure, sättigte die saure Flüssigkeit mit kohlen saurem Bleioxyd, und digerirte die Lösung mit fein geriebenem Bleioxyd. Dabei entstand ein gefärbtes haltgeschmolzenes basisches Bleisalz, und beim Erkalten setzte die Flüssigkeit eine neue Portion minder gefärbten basischen Salzes ab. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und das Bleioxyd mit Baryt-

wasser ausgefällt, welches in kleinen Portionen zugesetzt wurde, bis eine abfiltrirte Probe sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff färbte. Die Flüssigkeit, die nun wieder vollkommen farblos war, wurde, nach Ausfällung des Baryt-Ueberschusses durch Schwefelsäure, abermals abgedunstet und das Salz analysirt; es gab aber immer einen höheren Barytgehalt, welcher nach den verschiedenen Absätzen variirte.

Es war nun offenbar, daß der naphthalinschwefelsaure Baryt ein Gemenge von zwei Neutralsalzen seyn mußte, welche, durch verschiedenartige Löslichkeit in Wasser, in dem ersten und dem letzten Absatz ungleich gemengt erhalten wurden. Ich versuchte nun, sie durch kaltes Wasser zu trennen; allein das Salz löste sich so langsam, daß man es mehrmals mit der Menge Wasser, die es in der Kälte zu seiner Auflösung bedarf, waschen konnte, und sich doch nur sehr wenig löste. Das Gelöste und das Ungelöste für sich analysirt, gab kein Resultat, welches einen Aufschluß gewährte. Bei Behandlung mit warmen Wasser zeigte sich eine flockige Masse ungelöst, welche nicht durch fortgesetztes Kochen aufgelöst wurde; als aber neues Wasser hinzugethan wurde, löste sie sich bald ohne Rückstand, und konnte nicht gewaschen werden. Mit Alkohol entstand dieselbe Schwierigkeit; er löste so wenig, daß damit nichts oder wenig gewonnen war.

Ich versuchte nun, eine durch Abdunstung gesättigte Lösung mit ihrem doppelten Volum Alkohol zu vermengen. Das Gemenge trübte sich und setzte mehrere Stunden lang einen pulverförmigen Niederschlag ab, welcher, auf ein Filtrum genommen, mit Weingeist gewaschen und zerlegt, beständig zwischen 50 und 51 Proc. schwefelsauren Baryts gab. Ich hatte folglich das eine Salz abgeschieden; aber es war nicht das Salz, welches ich suchte.

Das in der weingeistigen Lösung rückständige Salz wurde

wurde durch Abdestillation des gröfseren Theils des Alkohols erhalten. Beim Erkalten der noch weingeisthaltigen Flüssigkeit schofs ein Theil daraus an in schönen glänzenden Schuppen, die abgeschieden wurden. Die rückständige Flüssigkeit, stärker eingekocht und auf's Neue mit Weingeist behandelt, gab noch eine Portion von dem schwerlöslichen Salz, welches indess in schwachem Weingeist nicht ganz unlöslich ist. Ich kam dabei so weit, dafs die abermals mit Alkohol gefällte Flüssigkeit, von der eine kleine Probe mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde, erst nach 24 Stunden eine unbedeutende Spur von Niederschlag gab, entstanden dadurch, dafs das Bleisalz der neuen Säure fast ganz unlöslich in Weingeist ist. Aus dieser Lösung wurde das Salz in Schuppen angeschossen erhalten, und als es sich in Warzen absetzte, bestanden diese aus zusammengewachsenen Schüppchen, welche sich leicht trennen und sanft anfühlen liefsen.

Späterhin fand ich noch eine andere, weit weniger umständliche Methode, das Salz rein zu erhalten. Sättigt man die mit wasserhaltiger Schwefelsäure bereitete Säure mit kohlensaurem Baryt, bis aller schwefelsaurer Baryt abgeschieden ist, filtrirt dann, und sättigt wiederum zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt, so wird die Masse durch Absatz von feinen schuppigen Krystallen so dick wie eine Grütze. Dabei wird blofs die stärkere Säure gesättigt, und deren Salz ist in der Kälte weit trüglöslicher in einer Flüssigkeit, welche freie Säure enthält, als in solcher, deren Säure gesättigt ist. Der Absatz, auf ein Filtrum gebracht, von der Mutterlauge durch Waschen mit kaltem Wasser befreit, und sodann bis zur Sättigung in kochendem Wasser gelöst, setzt sich daraus in Krystallschuppen ab, in desto gröfseren und regelmäfsigeren, je weniger die Flüssigkeit ihrer vollkommenen Sättigung nahe ist. Die concentrirte Auflösung dieses Salzes wird nicht von Alkohol getrübt, und wenn man

sodann etwas essigsames Bleioxyd hinzusetzt, zeigt sich erst nach ein Paar Tagen eine Spur von Flocken.

Die Analyse des Salzes geschah auf zwei Weisen. Das Salz wurde in einem Platintiegel bei 100° C. in einem Strom von wasserfreier Luft getrocknet, und wenn sich zeigte, daß es, nach dem Erkalten unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure, nichts mehr an Gewicht verloren hatte, wurde es gewägt. Das Gewogene wurde entweder in dem Tiegel verbrannt, bis der Rückstand weiß war, dann mit Etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt (wobei sich der Geruch von Schwefelwasserstoff zu erkennen gab), damit eingetrocknet und gegläht, oder auch in Wasser gelöst und mit verdünnter destillirter Schwefelsäure gefällt. In drei Versuchen erhielt ich nun 41,74, 41,814 und 41,936 Proc. schwefelsauren Baryt von 100 Th. Salz.

Aus Allem diesen dürfte mit einiger Sicherheit zu schliessen seyn, daß der naphthalinschwefelsaure Baryt besteht aus:

1 At. Unterschwefelsäure	902,330
1 At. Baryt	956,880
2 Doppelatome Naphthalin	1628,396

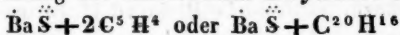
woraus Atomgewicht des Salzes 3487,606.

Vergleichen wir hiemit Wöhler's und Liebig's Verbrennungsversuch, bei welchem sie nach Versuchen, deren Detail ich nicht angeben finde, annehmen, daß das Salz 40,5 Proc. schwefelsauren Baryt gebe, so erhalten wir folgende Zahlen:

L. und W.		Berichtigt.	Berechn.
Schwefelsauren Baryt	40,50	41,81	41,81
Schwefelsäure	13,92	11,50	11,50
Kohle	43,40	43,40	43,83
Wasserstoff	2,86	2,86	2,86
	<u>100,68</u>	<u>99,57</u>	<u>100,00</u>

Es ist also klar, dafs in diesem Salze nicht 2 At. Schwefelsäure enthalten seyn können, und dafs in L. und W's Analyse ein Verlust von 0,43 Proc. Kohle und kein Gewichtsüberschufs vorhanden ist.

Der Name Naphthalinschwefelsäure mufs also in Naphthalin-Unterschweifelsäure umgeändert, und die Zusammensetzung des untersuchten Barytsalzes durch



ausgedrückt werden.

Dafs auch hier eine andere Ansicht, ähnlich der von der Benzinschwefelsäure, angewandt werden könne, soll weiter unten gezeigt werden.

Im Zustande der Reinheit hat dieses Salz verschiedene Eigenschaften, die von denen des gemengten Salzes abweichen. Hiezu rechne ich den Umstand, dafs es aus seiner Auflösung in Schuppen anschiefst, welche, nach dem Trocknen, sanft anzufühlen und leicht sind. Aufgelöst in siedendem Weingeist schiefst es beim Erkalten in ganz grofsen durchscheinenden Schuppen an, welche, herausgenommen und getrocknet, zu einer silberglänzenden Masse zusammenkleben. In Wasser, welches freie Naphthalin Unterschweifelsäure enthält, ist es weit weniger löslich und schiefst daraus in gröfseren Schuppen an, als aus reinem Wasser. Es enthält ein Atom Krystallwasser.

Das *Bleioxydsalz* gleicht dem Barytsalz vollkommen, aber es ist leichtlöslicher in Wasser und schiefst bei freiwilliger Abdunstung in Krystallen an, welche sich in Blätter spalten lassen, wie Glimmerkrystalle. Auch dieses ist in Wasser, welches freie Säure enthält, schwerlöslicher als in reinem Wasser. Eine in der Wärme gesättigte Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer aus Schuppen zusammengewebten Masse. Es ist löslich in Alkohol.

Das Bleioxyd giebt zwei basische Salze. Das erste erhält man, wenn man die Lösung des neutralen Salzes

mit Bleioxyd, in kleinen Quantitäten hinzugefügt, digerirt, so lange noch etwas aufgelöst wird. Es setzt sich beim Erkalten wieder in Pulverform ab. Es ist möglich, daß die in der Wärme mit Bleioxyd gesättigte Lösung auch eine bestimmte basische Verbindung ist, und nicht eine gemengte Auflösung von neutralem und basischem Salze. Setzt man, unter Digeriren, innerhalb einer gewissen Gränze, noch mehr Bleioxyd hinzu, so entsteht ein anderes basisches Salz, welches in der Wärme weich und zähe ist, und den Boden des Glases bekleidet; nach dem Erkalten ist es hart. Es löst sich nicht in Wasser. Diese basischen Verbindungen habe ich nicht weiter untersucht.

Einige Monate, nachdem diese Abhandlung der Academie übergeben worden, ist von Regnault eine Arbeit über die *Naphthalinschwefelsäure* erschienen ¹⁾, in welcher dieser Chemiker, gleich mir, zu zeigen sucht, daß die Naphthalinschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalte; allein, da er meint, daß diese Säure ganz einfach auf die Weise aus Naphthalin und Schwefelsäure entstehe, daß bei der Verbindung von $C^{20}H^{16}$ und $2S$ gebildet werde 1 At. Wasser und 1 At. Säure, bestehend aus $C^{20}H^{14}\overset{\cdot\cdot}{S}+H$, und deren Wasser durch Basen ausgetrieben werden könne, so müßte die Naphthalin-Unterschwefelsäure 2 At. Wasserstoff weniger enthalten, als sich in der vorhergehenden Zusammensetzung vorausgesetzt findet.

Diese Ansicht hat durch ihre Einfachheit viel Wahrscheinlichkeit für sich; indess kann sie nicht durch bloße Bestimmung des Barytgehalts des Salzes geprüft werden, weil der Unterschied dabei geringer ist, als die Größe der Beobachtungsfehler in der Bestimmung des Barytgehalts; über sie kann nur durch eine genaue Bestimmung des Wasserstoffgehalts bei der Verbrennungsanalyse entschieden werden, und man hat dabei zwei Methoden zur

1) *Ann. de chim. et phys. T. LXV p. 87.*

Controle: den Schluss von dem gefundenen Atomverhältniß der Kohle auf den gefundenen Wasserstoff, und den von der Approximation des absoluten Wasserstoffgehalts auf 14 oder 16 Atome.

Man hat behauptet, der Wasserstoffgehalt könne nie ganz mit der Genauigkeit bestimmt werden, wie der Kohlegehalt, und Liebig besteht darauf, daß man bei organischen Analysen gewöhnlich 5 bis 6 Milligrammen Wasser mehr erhalte, als aus dem verbrannten Körper gebildet werde. Ich habe mich sehr bemüht zu finden, ob dem so sey. Ich habe die gewöhnliche Trocknungsmethode untersucht, und zum Resultat erhalten, daß sie, mit Sorgfalt ausgeführt, absolut ist. Ein Rohr, gefüllt mit Kupferoxyd, das auf diese Weise getrocknet worden (ich mache das Verbrennungsrohr gewöhnlich bei 100° C. und bis auf einen rückständigen Druck von 1,5 Linien 20 Mal luftleer), giebt, beim Glühen, in dem vor dem Kupferoxyd ausgezogenen und abgekühlten Theil des Rohrs keine sichtbare Spur von Feuchtigkeit. Das hier besprochene Barytsalz verliert an der Luft, bei einer nicht einmal bis 50° C. gehenden Temperatur, all sein Wasser vollkommen. Ein *Ueberschuß* von Wasser bei der Analyse ist also, wenn sie mit der gehörigen Sorgfalt angestellt wird, ganz unmöglich; dagegen aber kann man selten einen geringen *Verlust* vermeiden, daraus entspringend, daß die Methoden zur Auffangung der ganzen Wassermenge nicht ganz so absolut sind, als die zur Fortschaffung des hygroskopischen Wassers.

Bei Regnault's Analysen, welche vermuthlich mit einem Liebig'schen Apparat angestellt wurden, bei dem man sich zur Verknüpfung des Wasserbehälters mit dem Verbrennungsrohr eines stark ausgetrockneten Korks bedient, scheint ein Verlust beim Wasserstoff stattgefunden zu haben. In einem Zusatz zur deutschen Ausgabe meines Lehrbuchs habe ich auf mehrere Ursachen zu klei-

nen Beobachtungsfehlern, welche die Liebig'sche Zerlegungsmethode mit sich führen kann, aufmerksam gemacht; hier will ich nur erwähnen, was den in Rede stehenden Stoff betrifft, dafs ein Kork, welcher, nach dem Trocknen bei 120° C., mit einem Theil seiner Oberfläche einem warmen und mit Wassergas gesättigten Luftstrom ausgesetzt wird, durch diesen Oberflächentheil beständig einen Theil des verlorenen Wassers aufnimmt, und nach Beendigung des Versuchs an Gewicht zugenommen hat. Eine Folge dieses Verlustes ist, dafs wenn auch die Menge der Kohle ohne Verlust erhalten worden seyn sollte, dennoch die relative Menge von Kohle und Wasserstoff verändert worden ist.

Regnault hat vier Verbrennungsversuche gemacht mit dem Baryt-, Blei- und Kalisalz. Das Verhältnifs zwischen Kohle und Wasserstoff in diesen Analysen war folgendes:

		oder auf 20° C.
	Kohle. Wasserstoff.	Kohle. Wasserstoff.
Ba {	43,80 : 2,66	1528,76 : 92,482
	43,69 : 2,61	dito : 91,316
Pb	38,50 : 2,40	dito : 95,299
K	48,98 : 3,04	dito : 94,885

Da 14 At. Wasserstoff = 87,357 und 15 At. Wasserstoff = 93,597, so folgt, dafs alle seine Analysen, auf 20 At. Kohle, um 15 At. Wasserstoff herumschwanken.

Bei den Versuchen, die ich später anstellte, um zu ermitteln, ob Regnault's Ansicht richtig sey oder nicht, war ich zwar nicht so glücklich, so nahe wie er die ganze Menge der brennbaren Stoffe zu erhalten; allein ich habe den Grund des Verlustes entdeckt, der in einer Eigenschaft dieses Salzes liegt, welche ich noch nicht bei einem andern von mir verbrannten Körper bemerkt habe. Sie besteht darin, dafs, nachdem das Barytsalz

erstlich mit Etwas geglühtem *chromsauren Bleioxyd*, um die Entwicklung von schwefliger Säure zu verhindern, und sodann mit Kupferoxyd gemengt, und darauf in das Verbrennungsrohr gebracht worden ist, man sowohl auf der Porcellankapsel, mittelst welcher die Masse eingefüllt wurde, als auch auf der Innenseite des Glasrohres, eine weiße Salzhaute sieht, die allein nach der hinabgefallenen Masse übrig bleibt. Diese kann zwar mit Kupferoxyd hinuntergeschafft werden, so daß das Auge keine Spur von demselben mehr erblickt; allein eine absolute Wegnahme eines jeden Theilchens ist nicht denkbar. Nachdem die Röhre der Operation des Trocknens unterworfen worden, findet man, daß, ungeachtet die Masse während des Auspumpens sicher keine Neigung zur Bewegung verräth, der ausgezogene Theil der Röhre einen merkbaren, ganz weißen, und von Kupferoxyd freien Anflug desselben Salzes enthält; dieser Anflug ist zwar seinem Gewichte nach höchst unbedeutend, und kann mit dem Ende einer feinen Feder weggenommen, aber nicht quantitativ bestimmt werden. Diefes geschah ganz gleichmäfsig bei zwei Versuchen. Da es sich hier nicht um die Bestimmung der absoluten Menge von Kohle und Wasserstoff handelt, die überdies, ohne alle andere Unsicherheit als das Gewicht von zwei Atomen Wasserstoff mehr oder weniger, als völlig bekannt angesehen werden kann, so schien mir, daß der Versuch zu dem gesuchten Ziele führen könne. Die Menge des verbrannten Barytsalzes betrug in dem einen Versuch beinahe 1 Grm., in dem andern etwas mehr. Folgendes sind die relativen Mengen Kohle und Wasserstoff, die ich erhielt:

Kohle.	Wasserstoff.		20 C.
476,97	30,317	{ was sich	{ 1528,76 : 97,394
424,58	27,290	{ verhält wie	{ 1528,76 : 98,261.

Allein 16 At. Wasserstoff wiegen 99,837; das Verhältniß kommt also $C^{20}H^{16}$ so nahe wie möglich.

Die andere Controle besteht in der Bestimmung der erhaltenen Wassermenge. 14 At. Wasserstoff setzen 22,62 Procent vom Gewicht des Salzes an Wasser voraus. Regnault erhielt in einem Versuch 23,99, in einem andern 23,47 Procent. Bei meinen Versuchen erhielt ich in dem einen 24,6 und bei dem andern 24,7 Proc. Wasser. Ich hatte also volle 2 Centigrammen Wasser mehr bekommen, als der Wasserstoff des Salzes, wenn er nur 14 Atome betrüge, erzeugen könnte; es kann also meiner Meinung nach kein Zweifel übrig bleiben, daß nicht das Salz wirklich 16 Atome Wasserstoff enthält.

Daß die Erzeugung der Unterschwefelsäure hier nicht von einem so einfachen Proceß herrührt, als Regnault vermuthet, scheint mir daraus zu folgen, daß wenn entweder wasserhaltige oder wasserfreie Schwefelsäure auf Naphthalin einwirkt, immer, und von dieser Einwirkung untrennbar, ein rother Farbstoff und zwei andere Säuren entstehen, die zuvor nicht bemerkt worden sind, und weiterhin beschrieben werden sollen. Eine so einfache Zerfällung, wie die Abscheidung von 2 At. Wasserstoff, würde diese Nebenproducte nicht bilden können.

Die Säure von Faraday's *Glowing Salt* habe ich nicht in hinreichender Menge gehabt, um über ihre Zusammensetzung eine entsprechende Untersuchung anstellen zu können. Sie giebt ein Bleisalz, welches dem Barytsalz vollkommen gleicht. Zerlegt durch Schwefelwasserstoff, erhält man aus diesem eine Säure, welche, wie Naphthalin-Unterschwefelsäure, sauer und bitter schmeckt, und, bei Abdunstung im luftleeren Raum über Schwefelsäure, eine schuppig krystallisirte, sanft anzufühlende Masse liefert, die an der Luft nicht feucht, aber durch Einwirkung des Sonnenlichts allmähig gelbbraun wird. Sie giebt mit Kali ein in Schuppen krystallisirendes und in Alkohol leichtlösliches Salz, welches durch Kochen mit concentrirtem Kalihydrat nicht zersetzt wird, son-

dern beim Erkalten der Flüssigkeit anschießt. Wie ich schon gesagt, enthält das Barytsalz derselben eben so viel Baryt als der naphthalin-unterschwefelsäure Baryt. Es ist also zu vermuthen, daß die Säure Unterschwefelsäure enthalte, vereinigt mit einer isomeren Abänderung des Naphthalins.

Das neue Salz, dessen Abscheidung ich in dem Vorhergehenden beschrieben habe, erhält man eben sowohl, wenn man Naphthalin mit wasserhaltiger, als mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt. Bei Bereitung der Naphthalinschwefelsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man von demselben ungefähr 0,2 von dem Gewicht des gemengten Salzes.

Auf folgende Weise wurde das Salz rein erhalten. Der mit Alkohol erhaltene pulverförmige Niederschlag wurde mit Weingeist gewaschen, getrocknet und in siedendem Wasser gelöst, wobei er gewöhnlich eine gelbliche Auflösung gab. Um die Farbe fortzuschaffen, wurde ein Theil des Baryts mit Schwefelsäure gefällt, die saure Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und dieses Oxyd wieder mit Barytwasser niedergeschlagen, von dem zuletzt ein kleiner Ueberschuß hinzugesetzt ward. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Schwefelwasserstoff auf einen Bleigehalt geprüft; war sie frei davon, so wurde sie mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, filtrirt und abgedunstet. Beim Verdunsten setzte sich das Salz theils an der Oberfläche, theils am Boden ab, in Gestalt einer kreideähnlichen, schneeweissen Masse, welche von der sauren Mutterlauge abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurde, so lange sie nach dem Eintrocknen auf Lackmus freie Säure zeigte. Die Mutterlauge, darauf fast bis zur Trockne verdunstet und mit dem zur Auswaschung angewandten Alkohol behandelt, gab noch eine Portion von demselben Salz, welches, nach dem Auswaschen mit neuem Alkohol, rein befunden wurde. Dieses Salz wurde auf die-

selbe Weise wie das zuvor beschriebene analysirt, theils durch Brennen, theils mit Schwefelsäure. 100 Th. Salz, bei 100° C. in wasserfreier Luft getrocknet, gaben in fünf Versuchen 50,7, 50,84, 50,836, 50,93 und 50,968 Proc. schwefelsauren Baryt.

Dieser Barytgehalt paßt nicht zu einem etwas einfachen Verhältniß zwischen Naphthalin und Schwefelsäure. Am nächsten würde er stimmen mit: 5 At. oder $2\frac{1}{2}$ Doppelatom. Naphthalin, 4 At. Schwefelsäure und 2 At. Baryterde; allein dieß gäbe 48,98 Proc. schwefelsauren Baryt. Nimmt man in demselben Atomenverhältniß 2 At. Sauerstoff von der Schwefelsäure fort, so hat man 5 At. Naphthalin, 2 At. Unterschwefelsäure und 2 At. Baryt, und dieß würde geben 50,68 Procent schwefelsauren Baryt. Dieß stimmt besser mit dem Barytgehalt, und ist überdieß viel wahrscheinlicher, weil das Verhältniß 2 : 5 zu den gewöhnlicheren, wenn gleich nicht in dieser Art von Verbindungen vorkommenden gehört.

Es blieb nun noch übrig, durch Verbrennung des Salzes mit Kupferoxyd zu entscheiden, in wiefern diese Zusammensetzung richtig sey. Zu dem Ende wurde 0,5015 Grm. eines Salzes verbrannt, welches 50,93 Proc. schwefelsauren Baryt gegeben hatte. Vor dem Zusatz des Kupferoxyds wurde das Salz mit dem Doppelten seines Gewichts an frisch geglühtem reinen Bleioxyd vermengt, um das andere Atom Schwefelsäure zurückzuhalten. Das Salz gab 0,087 Grm. Wasser, und die Liebig'sche Röhre hatte 0,537 Kohlensäure aufgenommen, entsprechend 0,009657 Wasserstoff und 0,14849 Kohle. Berechnet auf 100 ergibt sich hieraus:

Schwefelsaurer Baryt	50,930
Kohle	29,609
Wasserstoff	1,926
Verlust	17,535
	<hr/> 100,000.

Dieser Verlust ist nun das andere Atom Schwefelsäure, welches sich nicht in dem Gewicht des Barytsalzes aufgenommen befindet. Hieraus berechnet, ergiebt es sich zu 17,506 Procent.

Ich machte noch zwei Verbrennungsversuche. Der Wasserstoffgehalt ergab sich dabei zu 1,91 und 1,94 Procent. Bei dem ersten ging der Kohlegehalt verloren, bei dem andern betrug er 30,4 Proc.; allein das angewandte Salz hatte bei der Analyse 50,7 Procent schwefelsauren Baryt ergeben, und enthielt daher etwas naphthalin-unterschwefelsauren Baryt, welcher auch Ursache des kleinen Ueberschusses an Kohle und Wasserstoff war. Wäre das Salz nach der zuvor angeführten Formel $2\text{Ba}\ddot{\text{S}} + 5\text{C}^{\text{H}}^{\text{H}}^{\text{H}}$ zusammengesetzt, so hätte die Verbrennungs-Analyse 32,21 Proc. Kohle und 2,169 Proc. Wasserstoff auf 100 Salz geben müssen; die Unterschiede mit der Erfahrung, verwandelt in Kohlensäure und Wasser, sind von solcher Größe, daß sie die möglichen Beobachtungsfehler mehrmals übersteigen. Es ist also ausgemacht, daß das Salz nicht nach dieser Formel zusammengesetzt seyn kann.

Berechnet man das oben angeführte empirische Resultat, so findet man, daß, wenn der darin enthaltene schwefelsaure Baryt zu 1 At. angenommen wird, der Verlust einem Atom Schwefelsäure oder 1 At. schwefliger Säure und 1 At. Sauerstoff entspricht; ferner das Gewicht der Kohle 11 und das des Wasserstoffs 9 At. Die Frage wird dann, ob das Salz aus $\text{Ba}\ddot{\text{S}} + \text{C}^{\text{H}}^{\text{H}}^{\text{H}}\ddot{\text{S}}$ bestehe, oder aus $\text{Ba}\ddot{\text{S}} + \text{C}^{\text{H}}^{\text{H}}^{\text{H}}\text{O}$, d. h. ein organisches Oxyd enthalte.

Um ein Urtheil hierüber zu bekommen, bereitete ich das Kalisalz dieser Säure, und kochte es lange mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat; beim Erkalten der Flüssigkeit erhielt ich das Kalisalz unverändert angeschossen. Eine kleine Probe des noch heißen Gemenges, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so daß es sauer wurde, und dann mit Chlorbarium ver-

mischt, zeigte keine Spur eines Niederschlags, weder sogleich, noch nach 24 Stunden. Der organische Stoff ist also nicht basisch darin. Das krystallisirte Gemenge wurde in einem Platintiegel zur Trockne abgeraucht und gelinde erhitzt, bis die Masse anfang sich unter Geruch von Kreosot zu verkohlen. Nach Erkalten gab sie eine dunkelbraune Auflösung, welche bei Sättigung mit Schwefelsäure schweflige Säure in größter Menge entwickelte. Hieraus scheint zu folgen, daß auch diese Säure Unterschwefelsäure enthält und nicht Schwefelsäure, obgleich der Beweis hiefür nicht so entscheidend ist, als bei der vorhergehenden, wo der Barytgehalt es zugleich zu erkennen giebt. Hier ist dieser in beiden Fällen derselbe. Inzwischen scheint es mir das Wahrscheinlichere, daß die Säure Unterschwefelsäure enthalte. Zuzufolge dieser Ansicht ist dann die Zusammensetzung dieses Salzes:

	Nach Versuch.	At.	Nach Rechnung.
Schwefels. Baryt	50,930	1	50,906
Schweflige Säure	14,013	1	14,006
Kohle	29,609	11	29,636
Wasserstoff	1,926	9	1,961
Sauerstoff	3,522	1	3,491.

Die Formel dieses Salzes ist dann $\text{Ba} + \ddot{\text{S}}\text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}$ und dessen Atomgewicht 2864,186. Die freie wasserhaltige Säure enthält an der Stelle des Baryts ein Atom Wasser, und im wasserfreien Zustande besteht sie aus 1 At. Unterschwefelsäure und 1 At. eines organischen Oxyds $= \text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}$.

Diese Säure will ich *Naphthin-Unterschwefelsäure*, *acidum hypo-sulfonaphthanicum*, nennen. Diejenigen, welche vorziehen, sie als $= \text{H}\ddot{\text{S}} + \text{C}^{11}\text{H}^9\ddot{\text{S}}$ anzusehen, können sie *Naphthin-Schwefelsäure*, *acidum sulfo naphthanicum*, nennen. — Ich will nun noch Einiges über diese Säure im freien Zustand und über einige ihrer Salze sagen.

Um sie frei von Basen zu erhalten, fällte ich das Barytsalz mit Schwefelsäure aus, nahm die Schwefelsäure, welche in kleinem Ueberschufs hinzugekommen war, mit etwas kohlensaurem Bleioxyd fort, schied das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas ab, filtrirte und dunstete die Flüssigkeit ab, erst im Wasserbade, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war, und darauf im luftleeren Raum über Schwefelsäure, wobei der Rückstand erst syrupsdick wurde und dann zu einer blättrigen krystallinischen, etwas gelb gewordenen Masse eintrocknete; diese wurde wieder gelöst, was mit gelblicher Farbe geschah; eingetrocknet im Wasserbade, wird sie braungelb. Die feste Säure ist sanft anzufühlen wie Talkpulver, und färbt sich an der Luft, besonders wenn sie Gelegenheit hat, abwechselnd Feuchtigkeit anzuziehen und wieder im Sonnenschein einzutrocknen. Sie zerfließt nicht. Sie löst sich leicht in Alkohol, auch in wasserfreiem. Sie schmeckt sauer und bitter wie Naphthalin-Unterschwefelsäure.

Die Salze dieser Säure ertragen, ehe sie zersetzt werden, eine fast eben so hohe Temperatur als die naphthalin-unterschwefelsauren; sie schmecken auch bitter wie diese, denen sie auch im Uebrigen sehr gleichen. Will man untersuchen, ob ein naphthalin-unterschwefelsaures Salz ein naphthin-unterschwefelsaures enthalte, so löse man es in Alkohol von ungefähr 0,84 und setze einige Tropfen einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd hinzu. Wenn naphthin-unterschwefelsaures Bleioxyd, welches fast unlöslich ist in Weingeist, zugegen ist, entsteht sogleich oder nach einer Weile ein Niederschlag.

Das *Kalisalz* ist leichtlöslich in Wasser, und hinterläßt nach freiwilliger Verdunstung eine weiße körnige Salzmasse. Warm aufgelöst in einer Lauge von Kalihydrat, schießt es beim Erkalten in Schuppen an, welche zu Dendriten zusammenwachsen. Es ist ziemlich

träglöslich in Alkohol. — Das *Natronsalz* schieft auch nicht besser unter freiwilligem Abdunsten an. Mit Ueberschuß an Natron habe ich es nicht versucht. Es löst sich viel mehr in Alkohol als das Kalisalz. — Das *Ammoniaksalz* gleicht in allen Stücken dem Kalisalz, wenn es dem freiwilligen Abdunsten überlassen wird. Abgedunstet in der Wärme färbt es sich und reagirt nach dem Eintrocknen auf freie Säure. — Das *Barytsalz* löst sich träg und ausgezeichnet langsam in Wasser, selbst beim Kochen, läßt sich aber auf diese Weise nicht in einer gesättigten Auflösung erhalten. Man kann es sodann ganz lange einkochen, ehe sich etwas abzusetzen anfängt. Wird es im Wasserbade abgedunstet, so bekleidet sich die Flüssigkeit mit einer krystallinischen Kruste, und auf den Boden des Gefäßes setzt sich eine ähnliche Kruste ab. Läßt man dann die Flüssigkeit langsam erkalten, so füllt sie sich mit einer wollähnlichen Vegetation von abgesetztem Salz, welche aller Zeichen von Krystallisation ermangelt. Ein Tropfen der Lösung auf Glas eingetrocknet und den Rückstand mit dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich wie kleine Warzen von Kreide. Dieses Salz löst sich wenig in Alkohol, und wird durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung gefällt, aber Etwas bleibt in der Flüssigkeit zurück, welches nicht durch ferneren Zusatz von Alkohol gefällt wird. Seine Auflösungen in Wasser werden beim Abdunsten gewöhnlich gelb, setzen aber farbloses Salz ab, wenn die Flüssigkeit sauer ist; ist sie neutral, so wird das Salz nicht recht weiß, und hinterläßt, bei Auflösung in siedendem Wasser, einen geringen bräunlichen Rückstand. Erhitzt man das wasserfreie Salz stark, so giebt es nichts ehe aus, als bis es anfängt schwarzgrau zu werden; dann sublimirt etwas Naphthalin, und es entweicht ein sauer riechender Dunst, welcher nicht wie schweflige Säure riecht, allein hinten im Schlunde denselben eigenthümlichen Geschmack wie gewöhnlich diese Säure her-

vorbringt. — Das *Bleisalz* gleicht dem Barytsalz vollkommen, ist aber so unlöslich in Alkohol, dafs es von diesem fast ganz aus seiner Auflösung in Wasser niedergeschlagen werden kann.

In dem Vorhergehenden habe ich gesagt, dafs, wenn Naphthalin und Schwefelsäure auf einander einwirken, mag die Säure wasserhaltig seyn oder nicht, die Masse roth wird, und dafs bei Sättigung der Säure mit kohlen saurem Baryt der neugebildete schwefelsaure Baryt blafs rosenroth niederfällt. Bereitet man Naphthalin-Unterschwefelsäure mit wasserhaltiger Schwefelsäure, so bildet sich so viel schwefelsaurer Baryt, dafs die Färbung desselben nicht merkbar wird; allein mit wasserfreier Schwefelsäure ist der Niederschlag ganz deutlich rosenroth. Zuweilen behält die Barytlösung ihre Farbe, und man kann sie durch Zusatz von etwas Schwefelsäure ausfällen; man erhält einen gefärbten schwefelsauren Baryt und die Flüssigkeit wird farblos, auch nach der Sättigung mit Baryt. Diese Farbe bemerkten Liebig und Wöhler bei ihren Versuchen über die Bildung dieser Säure; allein sie dehnten dieselben nicht auf eine Untersuchung des färbenden Körpers aus. Derselbe besteht aus einem Farbstoff, einem Harz und einer mit letzterem innig verbundenen eigenthümlichen Säure, deren Barytsalz mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt, zum Theil aber auch bei dem naphthalin-unterschwefelsauren Baryt zurückbleibt, wo sie aus dem zuletzt eintrocknenden gummiähnlichen Rückstand erhalten wird.

Aus dem rothen schwefelsauren Baryt wird die Farbe durch Kochen desselben mit kohlen saurem Natron erhalten. Es bedarf eines Ueberschusses von Natron und eines lange fortgesetzten Kochens, um die letzte Spur von Farbe auszuziehen, und fast sieht es aus, als werde dazu auch die Abscheidung der Schwefelsäure von dem Baryt erfordert. Wenn die Flüssigkeit während des Kochens auf einen gewissen Grad von Concentration ge-

langt ist, sieht man braune, zähe, klebrige Massen sich daraus absetzen, welche sich bei Verdünnung der Flüssigkeit wieder auflösen; diese sind das Natronsalz der neuen Säure. Nachdem die Flüssigkeit vom Baryt abfiltrirt worden, concentrirt man sie und gießt sie ab von der ausgeschiedenen klebrigen Masse, von welcher noch Etwas in der Lösung zurückbleibt. Beim Erkalten setzt die Lösung gewöhnlich Krystalle von schwefelsaurem Natron ab; darauf concentrirt man sie abermals, bis sich mehr Natronsalz absetzt. Sowohl das Glaubersalz als die Mutterlauge enthält noch eine Portion des neuen Salzes, deren Säure man daraus abscheiden kann, wenn man die Lösungen mit einer größeren Quantität starker Salzsäure vermischt; darin ist die neue Säure unlöslich, und wenn etwas Salz zugleich niederfällt, so wird es mit Salzsäure ausgewaschen. Das Natronsalz wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und mit einem großen Ueberschuss von Salzsäure vermischt; dadurch entsteht ein weißer oder grauweißer Niederschlag, welcher sich bald an den Seiten des Glases sammelt und in Form einer dunkelbraunen pechähnlichen Masse zu Boden sinkt; diese wäscht man mit Salzsäure und trocknet sie wohl, wo sie dann zuletzt hart, spröde und im Bruche glänzend wird.

Um sie rein zu erhalten, löst man sie in Aetzammoniak, dunstet ein, bis aller Ueberschuss von Ammoniak verjagt ist, filtrirt und fällt mit Bleizucker, wodurch ein braungelber Niederschlag entsteht; die Flüssigkeit wird mit siedendheißem Wasser verdünnt, eine Weile digerirt, filtrirt und das Ungelöste mit neuem Wasser gekocht, so lange dieß beim Erkalten trübe wird. Dabei löst sich das Bleisalz der neuen Säure ziemlich rein in Wasser, und ein unreines rostbraunes bleibt zurück.

Die Lösungen des Bleisalzes, welches sich beim Erkalten niederschlägt, werden erhitzt, bis sie klar geworden, zu einem geringeren Volume eingedunstet, und mit ba-

basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wird dann gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abgeschiedene Säure hält Schwefelblei hartnäckig in der Flüssigkeit zurück, so daß sie beim Filtriren ganz klar braungelb durch das Filtrum zu gehen scheint. Allein diesem wird bald abgeholfen, wenn man die ganze Masse in einer wohl verkorkten Flasche 24 bis 48 Stunden lang bei 60° bis 80° in Digestion stellt; dann hat sich das Schwefelblei gewöhnlich gesammelt und die Flüssigkeit ist wasserklar.

Das braune ungelöste Bleisalz, zerlegt mit Schwefelwasserstoff, giebt eine ähnlich beschaffene braune Flüssigkeit, welche bei gleicher Behandlung klar und gelb wird. Sie enthält dieselbe Säure, welche indess ein Harz und einen Farbstoff aufgelöst hat.

Aus der nach Anschiefung des naphthalin-unterschwefelsauren Baryts zuletzt übrigbleibenden Mutterlauge, welche fast gummiähnlich eintrocknet, erhält man auch eine Portion dieser Säure, wenn man die Masse in Wasser auflöst, bis zu einem gewissen Grade mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit durch Abdunsten in gelinder Wärme concentrirt und mit rauchender Salzsäure vermischt, welche die neue Säure fast farblos ausfällt, die sich aber in zähen Tropfen auf dem Glase sammelt und die Naphthalin - Unterschwefelsäure aufgelöst zurückläßt. Die Menge, die auf diese Weise erhalten wird, ist indess nicht groß. Das Meiste ist, als Barytsalz, im schwefelsauren Baryt eingemengt enthalten.

Die auf genannte Weise durch Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreite Säure wird am besten im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet, weil der Zutritt der Luft zur Färbung derselben beiträgt. Nach Eindampfung bleibt eine klare, durchsichtige, glasähnliche, etwas in's Gelbliche fallende, gesprungene Masse zurück, welche die neue Säure ist, so rein als ich sie erhalten

konnte. Ich bin überzeugt, daß der Stich in's Gelbe ihr nicht angehört; allein wie farblos ich ihre Auflösung auch hatte, so kam doch dieser Farbenton nach vollständiger Eintrocknung immer zum Vorschein. Ein einzelner Tropfen von der etwas concentrirten Lösung, schnell eingetrocknet in gelinder Wärme, hinterläßt einen farblosen, bis zur Unsichtbarkeit durchsichtigen und glasähnlichen Fleck; allein es steht immer zu vermuthen, daß der geringe Stich in's Gelbe nur wegen Dünnhcit der Schicht nicht merkbar ist. An der Luft, ohne Hülfe der Wärme abgedunstet, zerspringt sie nicht, sondern hinterläßt einen harten, klaren, durchsichtigen, schwach gelblichen Rückstand.

Nach ihrer Eigenschaft, sowohl für sich als verbunden mit Alkali, mit wenig Wasser einen zähen, klebrigen Körper zu bilden, will ich diese Säure *-Glutin-Unterschwefelsäure* (*Acidum hyposulfoglutinicum*) nennen, aus dem Grunde, weil ihr Kalisalz, bis zur anfangenden Verkohlung mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, schweflige Säure entwickelt, wenn der Rückstand ein wenig mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird.

Sie hat folgende Eigenschaften: Sie schießt nicht an, sondern trocknet zu einer durchsichtigen, harten, farblosen oder schwach gelblichen Masse ein, welche, vollkommen vom Wasser befreit, sich mit Sprüngen erfüllt und vom Glase ablöst. Sie hat keinen Geruch, schmeckt bitter wie Naphthalin-Unterschwefelsäure, aber schwach sauer, röthet Lackmuspapier, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, weniger leicht in Aether, und bleibt, nach Verdunstung dieses Lösemittels, in derselben durchsichtigen Form, ohne Zeichen von Krystallisation zurück. Ihre Lösung in Wasser wird von Schwefelsäure und Salzsäure gefällt, nicht aber von Salpetersäure, und der Niederschlag sammelt sich allmähig zu einer klebrigen Masse, welche sich an das Glas festsetzt.

Von Salpetersäure wird sie gelöst und beim Kochen

zersetzt; aus dieser Lösung fällt Wasser einen blafsgelben, in Wasser unlöslichen Körper. Die gefällte Lösung ist farblos, und giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Mit Basen giebt sie eigene Salze, die größtentheils in Wasser löslich sind; viele von ihnen lösen sich in kaltem Wasser wenig, reichlicher in warmen. Wird ein Salz mit seiner gesättigten Lösung erhitzt, so schmilzt das Ungelöste und wird undurchsichtig. Beim Brennen wird es mit Hinterlassung von schwefelsaurem Salz zerstört.

Die *Kali-*, *Natron-* und *Ammoniaksalze* gleichen im Ansehen der freien Säure. Wird kohlen-saures oder ätzendes Alkali in ihrer wässrigen Lösung aufgelöst, so fällt der größte Theil des Aufgelösten in weissen Schuppen nieder, welche sich allmählig zu einer klebrigen Masse sammeln. Diefs geschieht auch mit der Lösung des Ammoniaksalzes, wenn man kohlen-saures Ammoniak darin auflöst. Zur Trockne verdunstet, hinterläßt das Ammoniaksalz einen Rückstand, der ganz der Säure gleicht und Lackmuspapier röthet, aus dem aber Kali Ammoniak austreibt. Er ist also ein saures Salz. — Die *Baryt-* und *Bleisalze* fallen in der Kälte nieder, lösen sich aber warm, sowohl in Alkohol als in Wasser. Sie schmelzen unter 100° C. Das Barytsalz hinterläßt nach dem Verbrennen 37,3 Proc. schwefelsauren Baryt. Der Versuch ist jedoch so mikrochemisch, daß er kaum als eine zuverlässige Approximation angesehen werden kann. Die Auflösung des sauren Ammoniaksalzes in Wasser fällt weder essigsaures Kupferoxyd noch salpetersaures Silberoxyd.

Die Säure, welche man aus dem ausgekochten, unlöslichen, gefärbten Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält, giebt, abgedunstet, einen in dünner Lage durchscheinenden, in dickerer braunrothen Rückstand. Einige Zeit in der Wärme gelassen und sodann

mit kaltem Wasser behandelt, zieht dieses eine schwach gefärbte Säure aus und läßt einen braunen Stoff zurück. Alkohol zieht aus diesem beim Kochen ein gelbes Harz aus, und läßt ein rothes Pulver zurück, das dieselbe Farbe hat, wie die Auflösung des Naphthalins in Schwefelsäure. Es löst sich in kochendem wasserfreien Alkohol, ist unlöslich in Aether, löst sich aber durch Digestion mit ätzendem Kali, welches dessen Farbe annimmt.

So weit ich nach den bis jetzt angeführten Versuchen urtheilen kann, beruht die Fällung dieser Säure mit schwefelsaurem Baryt theils auf der Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes im Allgemeinen, besonders aber auf der Schwerlöslichkeit ihrer Verbindung mit Harz und Farbstoff. Es scheint mir sehr glaublich, daß die Lösung des naphthalin-unterschwefelsauren Baryts eine größere Portion davon zurückhält als, wie es aus meinen Versuchen zu folgen scheint, der letzte Rückstand der Mutterlauge. Ich vermuthete stark, daß das zuvor erwähnte schmelzbare basische Bleioxydsalz viel von der in Rede stehenden Säure enthält, und dadurch seine Schmelzbarkeit erlangt hat. Unglücklicherweise besaß ich bei den Versuchen mit dieser Säure, welche auf die zuvor von mir beschriebenen folgten, nichts mehr von diesem basischen Salz, um meine Vermuthung zu prüfen. Ist sie richtig, so liefert die Erzeugung dieser schmelzbaren Verbindung ein Mittel zur Abscheidung der Glutin-Unterschwefelsäure aus der Lösung des naphthalin-unterschwefelsauren Bleioxyds, oder aus einer mit letztgenanntem Salz gemengten Lösung von naphthalin-unterschwefelsaurem Baryt.

Das Naphthalin, welches, nach der Behandlung mit Schwefelsäure, durch Wasser abgeschieden wird, ist gefärbt, und enthält andere, nicht saure Producte von der Einwirkung der Säure auf das Naphthalin. Von diesen wird das Naphthalin durch Destillation mit Wasser geschieden; das Naphthalin geht dabei mit großer Leich-

tigkeit über, und jene Producte bleiben mit dem rückständigen Wasser in der Retorte. Man thut immer am besten, neues Wasser über sie abzuziehen, bis sie von allem rückständigen Naphthalin getrennt sind. Diese Körper gleichen einem Fett, haften am Glase und lösen sich in ganz geringer Menge in dem noch siedenden Wasser, welches beim Erkalten schwach opalisirt. Aus dem Rückstande nach der Behandlung des Naphthalins mit rauchender Schwefelsäure erhält man am meisten von diesem Stoff. Er besteht eigentlich aus zwei, von denen der eine in Aether und kaltem Alkohol löslich ist, der andere aber sich träge in Aether und wenig oder gar nicht in kaltem Alkohol löst. Der erstere schmilzt langsam unterhalb 100° C., der letztere dagegen erfordert zum Schmelzen eine 100° übersteigende Temperatur. Bei Behandlung von Naphthalin mit wasserhaltiger Schwefelsäure habe ich fast nur die leicht schmelzbare Verbindung erhalten. Was diesen Körpern ein großes Interesse verleiht, ist, daß sie Schwefel und Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten. Ich muß bedauern, daß ich zu kleine Quantitäten von ihnen erhalten, und meine Aufmerksamkeit zu spät auf sie gerichtet habe, als daß meine Versuche in dieser Beziehung für mehr als eine Hinweisung auf deren Daseyn und Anregung zu einer künftigen vollständigen Untersuchung derselben betrachtet werden könnten. Ich werde, um ohne Umschweif von ihnen reden zu können, den schwerschmelzbaren *Sulphonaphthalid*, und den leichtschmelzbaren *Sulphonaphthalin* nennen.

Sie werden durch kalten Alkohol getrennt, welcher das Sulphonaphthalid ungelöst läßt. Dieses wird in kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten als ein schneeweißes Pulver niederfällt.

Das *Sulphonaphthalid* ist in diesem Zustand farblos und wird stark elektrisch durch Reiben oder durch Streichen mit einer Messerklinge, woran es in Pulver-

form sogleich aufliegt und haften bleibt. Durch Trocknen bei 100° C. verliert es nichts an Gewicht. Bedeutend über 100° erhitzt, schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, beginnt dann zu rauchen, und wenn der Rauch sich an einen kalten Körper legt, erhält man ein mit krystallinischen Theilchen gemengtes Mehl. Dieses Mehl ist kein unverändertes Sulphonaphthalid. Schmilzt man es, so wird es beim Erkalten krystallinisch. Löst man das Sublimat in Alkohol und setzt die Auflösung einer freiwilligen Verdunstung aus, so schießt das Aufgelöste in kleinen, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln an, welche verlängerte Octaëder zu seyn scheinen. Sie haben einen schwachen Stich in's Gelbe und werden weder von verdünnten Säuren, noch von ätzendem Alkali aufgelöst. Erhitzt man das Sulphonaphthalid in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so beginnt ein Theil in Tropfen zu destilliren, wird darauf gelb, braun und endlich schwarz, während sich schweflige Säure entwickelt. Es ist unlöslich in Wasser. Kochender wasserfreier Alkohol löst nicht viel davon, und das Meiste fällt beim Erkalten heraus; wenn aber der erkaltete Alkohol abgedunstet wird, hinterläßt er einen geringen Rückstand von Sulphonaphthalid. Auch der Aether löst sehr wenig davon. Es ist unlöslich in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure, auch in ätzendem Kali.

Vom Königswasser wird es beim Kochen träge angegriffen; es fängt bald an zusammenzubacken, schmilzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit und entwickelt langsam Stickstoffoxydgas. Nach langem Kochen löst es sich ganz und gar, wenn die Menge der Salpetersäure dazu hinreichend ist; vom Wasser wird es mit weißer Farbe daraus niedergeschlagen, doch wird es, auf dem Filter gesammelt, blaß citronengelb. Worauf ich wünschen möchte, die Aufmerksamkeit der Chemiker hinzulenken, welche den Schwefelgehalt in organischen Verbindungen

zu bestimmen haben, ist: dafs die Flüssigkeit, aus der das Sulphonaphthalid sich gefällt hat, und mit der dasselbe mehre Tage in siedender Digestion erhalten worden ist, nicht den geringsten Niederschlag mit Chlorbarium giebt. Das Königswasser hat also nur das Vermögen, das Sulphonaphthalid in einen andern schwefelhaltigen Körper von anderer Zusammensetzung umzuwandeln, ohne den Schwefel in Schwefelsäure überzuführen oder aus der Verbindung abzuscheiden.

Vergebliche Versuche zur Bestimmung des Schwefelgehalts darin erschöpften den Vorrath davon. Als ich versuchte, es mit salpetersaurem Baryt zu verbrennen, verrauchte es aus dem Tiegel, ehe die Hitze zu einer Verbrennung auf Kosten der Salpetersäure Anlaß gab. Dasselbe geschah theilweis, als es mit einem Gemenge von chloresaurem Kali und kohlensaurem Natron behandelt wurde. Ein Theil desselben wurde zerstört, und aus der rückständigen, mit Salzsäure übersättigten Salzmasse fällte Chlorbarium schwefelsauren Baryt. Allein der Versuch liefs keine quantitative Bestimmung zu, und das Material zur Untersuchung war erschöpft. Ein Versuch, den Gehalt an Kohle und Wasserstoff zu bestimmen, gab folgendes Resultat: 0,2 Grm. gaben 0,558 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Wasser. Diefs giebt in Procenten:

Kohle	77,146
Wasserstoff	5,131
Schwefel und Sauerstoff	17,723.

Das Atomverhältnifs von Kohle und Wasserstoff hierin ist $=6C+5H$. Nimmt man vorläufig an, es seyen 1 At. Schwefel und 1 At. Sauerstoff, oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff darin enthalten, so ergeben sich folgende Resultate:

	At.	Proc.	At.	Proc.
Kohle	18	77,706	24	77,72
Wasserstoff	15	5,286	20	5,29
Schwefel	1	11,366	1	8,52
Sauerstoff	1	5,648	2	8,47.

Das letztere kommt in so weit mit der Zusammensetzung des Sulphobenzids überein, als dieses (das Sulphobenzid) die doppelte Zahl von Kohle- und Wasserstoff-Atomen auf 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff enthält.

Sulphonaphthalin. Wenn die Lösung des gemengten Fetts in kaltem Alkohol abgedunstet und erkalten gelassen wird, so trübt sie sich und setzt einen pulverförmigen Stoff ab, welcher ein Gemenge von beiden ist, worauf aber wenig mehr als eine Spur von Sulphonaphthalid in der Flüssigkeit zurückbleibt. Eine absolute Scheidung ist nicht möglich. Läßt man die alkoholische Lösung, nach der Filtration, freiwillig und langsam abdunsten, so schießt Sulphonaphthalin daraus an, in weissen, blättrigen Warzen. Diese schmelzen bei ganz gelinder Wärme, weit unter 100° C., zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche durchsichtig erstarrt. In diesem Zustand ist es so elektrisch, daß es nicht zu Pulver gerieben werden kann, ohne sich nicht ringsum an den Mörtel und an die Pistille anzuhängen; nach einiger Zeit, wenn die Elektrizität verschwunden ist, fällt es zwar wieder ab, allein bei dem Versuch, es aus dem Mörtel zu bringen, nimmt es seinen elektrischen Zustand sogleich wieder an. Bei trockner Destillation giebt es dieselben Producte wie das Sulphonaphthalid. Kochen mit Wasser löst eine Spur davon auf. Das Wasser kann klar abgossen werden, opalisirt aber beim Erkalten. Von kaltem Alkohol, besonders von wasserfreiem, wird es gelöst. Aus einer im Kochen gesättigten Lösung fällt es beim Erkalten in Pulverform nieder. Dabei geschieht es zuweilen, daß eine Portion sich in Tropfen absetzt,

ehe die Flüssigkeit bis unter den Schmelzpunkt des Sulphonaphthalins erkaltet ist. Dunstet man die Lösung in der Wärme ab, so setzen sich am Rande des Gefäßes klare Tropfen ab. Es löst sich, obwohl nicht reichlich, in Aether. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie das Sulphonaphthalid; eben so gegen Königswasser, welches keine Schwefelsäure daraus abscheidet, und zuletzt, d. h. nach 24stündiger kochendheißer Digestion, die ganze Masse auflöst, welche, nach Ausfällung mit Wasser, ganz der vom Sulphonaphthalid gleich ist. Ammoniak zerfällt den Niederschlag in einen Theil, welcher sich löst, und einen, welcher ungelöst bleibt. Die Lösung ist dunkelgelb.

Um die Zusammensetzung des Sulphonaphthalins zu bestimmen, rieb ich es mit Kochsalz zu Pulver, wobei es nicht klebte oder weggeblasen wurde, nahm es auf ein Filtrum, wusch es aus und trocknete es im luft-leeren Raum über Schwefelsäure, wägte es dann, vermengte es mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten, fein geriebenen Bleioxyds und trocknete es in der Wärme, wobei es zwar schmolz, doch aber mit dem Oxyd aus dem Gefäß genommen werden konnte, um mit Kupferoxyd gemengt zu werden.

0,227 Grm. davon gaben 0,6155 Grm. Kohlensäure und 0,0998 Grm. Wasser. Um den Schwefelgehalt zu bestimmen, wurde die nach der Verbrennung zurückbleibende Masse in Salpetersäure gelöst. Ich glaubte, das schwefelsaure Bleioxyd würde ungelöst bleiben; allein auf dem Filtrum blieben nur Kieselerde und feine Splitter von dem beim Glühen durch die Metalloxyde angegriffenen Glase zurück, und in der Lösung fand sich die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds; dieses mit Chlorbarium zerlegt, gab 0,164 schwefelsauren Baryt, entsprechend 10,0 Proc. Schwefel. Bei dieser Gelegenheit verdient bemerkt zu werden, daß, obwohl der Niederschlag mit Chlorbarium sich sogleich zeigte, dennoch

das schwefelsaure Blei sich mit solcher Langsamkeit zersetzte, daß die Flüssigkeit nach der Filtration fortfuhr schwefelsauren Baryt an die Seiten des Glases abzulagern, und erst nach mehrtägigem Stehen in der Wärme damit aufhörte ¹). Der Versuch hatte also gegeben:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	74,974	20	75,317
Wasserstoff	4,879	16	4,919
Schwefel	10,000	1	9,911
Sauerstoff	10,147	2	9,883
	<u>100,000</u>		<u>100,030.</u>

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß das Sulphonaphthalin aus demselben Körper besteht, welcher in der Naphthalin-Unterschwefelsäure enthalten ist, nur verbunden mit 1 At. schwefliger Säure $= \text{C}^{20}\text{H}^{16} + \text{S}$. Uebrigens beweist der Versuch nichts über die Zusammenpaarung der Bestandtheile, welche vielleicht eine ganz andere ist.

Diese beiden Verbindungen sind neue Zusätze zu einer wenig besprochenen Klasse von Körpern, die Mitscherlich uns zuerst im Sulphobenzid kennen gelehrt hat. Sie haben vermuthlich viele Seitenstücke in der organischen Natur, und geben den Schlüssel zur Zusammensetzungsart mehrerer der vorkommenden schwefelhaltigen Körper. Stellen wir uns vor, das Schwefelatom derselben werde gegen ein Atom, d. h. gegen ein Doppelatom Phosphor oder ein Doppelatom Stickstoff vertauscht, so können sie uns auch vielleicht zu den phosphorhaltigen und stickstoffhaltigen Zusammensetzungen leiten. Aus diesem Gesichtspunkt verdienen Körper von gleicher Zusammensetzung mit dem Sulphobenzid und Sulphonaphthalin aufgesucht und sehr genau studirt zu werden.

1) Eine entsprechende Probe wurde mit dem Sulphonaphthalid nicht angestellt, weil bei dem Verbrennungsversuch noch kein Schwefelgehalt darin vermuthet wurde.

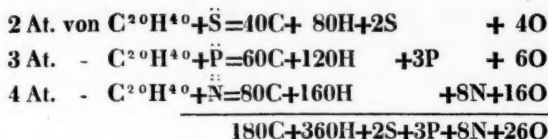
den, weil sie die Uebergangsglieder von der unorganischen Zusammensetzung zu der organischen machen, und in diesen Uebergangsgliedern liegt der Leitfaden zum Begriff von der letzteren.

Es ist gewiß noch zu zeitig, entscheiden zu wollen, ob z. B. das Sulphonaphthalin als $C^{10}H^8 + \dot{S}$, oder $C^{10}H^8O + \dot{S}$, oder $C^{10}H^8\dot{S} + 2O$ betrachtet werden müsse, weil alle Gründe für dergleichen Ansichten fehlen. Man kann nur sagen, daß sich schweflige Säure vermuthlich nicht darin findet, weil es weder die Verwandtschaft dieser Säure zu Basen, noch die zum Sauerstoff besitzt. Es ist also keine naphthalinschweflige Säure, und daher habe ich ihm diesen Namen nicht gegeben. Mag indess dieser Körper zusammengesetzt angesehen werden, wie man will, so muß ich doch bemerken, daß möglicherweise das, was in dem Vorhergehenden Naphthalin-Unterschwefelsäure genannt wurde, eigentlich nichts anderes ist als eine Verbindung von 1 Atom Sulphonaphthalin und 1 Atom Schwefelsäure, und daß die schweflige Säure in dem Kalihydrat, durch welches ein naphthalin-unterschwefelsaures Salz bei einer gewissen höheren Temperatur zersetzt worden ist, von dem Sulphonaphthalin herrührt.

Wir finden hier wieder dieselben Alternativen, wie bei der Benzinschwefelsäure, und haben kein Mittel, einer von diesen Ansichten eine überwiegende Wahrscheinlichkeit zu geben. Wenn man der systematischen Nomenclatur wegen eine von ihnen vorzugsweise anwendet, so geschieht dies bloß, weil man eine von ihnen wählen muß, und nicht weil man die andere verwirft. Auf gleiche Weise kann die Isaethionsäure aus einem mit dem Sulfonaphthalin analogen Körper, $C^4H^{10}O^2 + \dot{S}$, zusammengesetzt seyn. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht bleibt nur übrig, diesen Körper darzustellen, und wer weiß, ob nicht dieses künftig glücken werde.

Allein ich komme noch zu einem anderen Vergleich

dieser Körper, welcher nicht weniger von grossem Interesse ist. Das Sulphonaphthalid hat im Aeufsern eine erstaunliche Aehnlichkeit mit dem im Gehirn vorkommenden pulverförmigen Fett, welches von Leopold Gmelin zuerst isolirt und *Hirnwachs* genannt worden ist (Kühn's *Myelokon* und Couërbe's *Cérebrote*). Das Verhalten zum Alkohol und Aether ist auch ähnlich bei beiden. Diese äufser Aehnlichkeit veranlafste mich bei diesem Fall eine ähnliche Zusammensetzung zu vermuthen, und es für wahrscheinlich zu halten, dafs, so wie im Sulphobenzid, nach Mitscherlich's Versuchen, $S+2O$ ersetzt werden durch $N+4O$ und dann Nitrobenzid geben, auch dieses Thierfett bestimmte Verbindungen von einem und demselben Kohlenwasserstoff mit $S+2O$, mit $N+4O$, mit Phosphor und mit Sauerstoff enthalten könne, wodurch dann verwickelte und mannigfache Zusammensetzungen zur Einheit gebracht würden. Obgleich Couërbe's Analysen vom Cerebrot und vom Hirnfett, ungeachtet des wirklichen Scharfsinns, den diese Arbeit des geschickten Chemikers auszeichnet, in Betreff der relativen Mengen aller der Bestandtheile, sicher nicht als vollkommen richtig betrachtet werden dürfen, so mufste ich doch erstaunen über deren Uebereinstimmung mit der eben angeführten Idee, dafs sie bestehen möchten aus einem Kohlenwasserstoff und $S+2O$, oder $P+2O$ oder $N+4O$, welche einander in bestimmten Verhältnissen ersetzen. Der Kohlenwasserstoff im Cerebrot wird repräsentirt durch $C+2H$, und mit Annahme, dafs die polymerische Modification, in der es sich hier befindet, $20C+40H$ sey, entsteht eine überraschende Uebereinstimmung mit Couërbe's analytischem Resultat. Diefs leitet zu der Folge, dafs das Cerebrot zusammengesetzt sey aus:

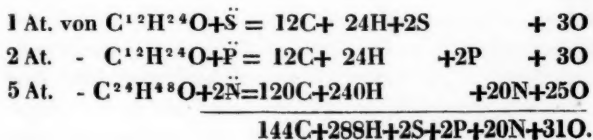


Das einzig Hinkende darin ist, daß der Phosphor darin nicht wie der Stickstoff zu einem Doppelatom enthalten ist, nicht $\text{P} + 4\text{O}$ statt $\text{P} + 2\text{O}$ bildet, und wäre dieser Umstand nicht da, so verdiente die Ansicht vielleicht viel Vertrauen. Vergleichen wir sie indess mit dem Resultat von Couërbe's Analyse; sie gab:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	67,818	180	67,77
Wasserstoff	11,100	360	11,06
Stickstoff	3,399	8	3,49
Schwefel	2,138	2	1,98
Phosphor	2,332	3	2,90
Sauerstoff	13,213	26	12,80.

Eine bessere Uebereinstimmung kann schwerlich verlangt werden, und besonders verdient bemerkt zu werden, daß bei dieser Vertheilung nach $\text{C}^{20}\text{H}^{40}$ keine Atome CH^2 übrig bleiben oder fehlen, was gewiß eine ganz scharfe Controle ist.

Couërbe's Analyse vom Stearconot, einem andern Hirnfett, giebt eine eben so schöne Uebereinstimmung, setzt aber, statt eines Kohlenwasserstoffs, ein Oxyd desselben voraus. Es läßt sich nach folgendem Schema aufstellen:



Der Vergleich mit Couërbe's Analyse fällt folgendermaßen aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	59,832	144	59,597
Wasserstoff	9,246	288	9,734
Stickstoff	9,352	20	9,585
Schwefel	2,030	2	2,178
Phosphor	2,420	2	2,123
Sauerstoff	17,120	31	16,783.

Die beiden isomeren Arten von Hirnfett, welche Couërbe analysirt und Éléencephol und Cephalot genannt hat, stimmen ganz nahe mit der Idee, daß sie gleiche Zusammensetzung mit dem Cerebrot haben, nur auf jedem Atom $C^{20}H^{40}$ ein Atom Sauerstoff mehr. Die größte Abweichung liegt in dem Kohlegehalt, den der Versuch zu 66,362 angiebt, welcher aber, nach obigem Schema berechnet, nicht mehr als 65 Procent betragen müßte, wogegen eben so viel, als bei der Kohle überschießt, beim Sauerstoff fehlt.

Allein ich breche hier mit der Erinnerung ab, daß das Angeführte nur als ein Beispiel angesehen werden muß, wie das Zusammensetzungsverhältniß *seyn kann*, nicht wie es wirklich *ist*.

II. Chemische Untersuchung des Javanischen Upas-Giftes; von G. J. Mulder.

Herr Professor Blume, Director des Reich'schen Herbariums zu Leyden, hatte in Java eine große Menge vom Saft des Upas-Baumes (*Anthiaria toxicaria*) durch Einschnitte sammeln lassen und mir zur Untersuchung übergeben. Eine gewöhnliche Weinflasche, welche gut ver-

geschlossen war, enthielt eine Flüssigkeit und eine bröckliche Masse. Es war dieß nicht das durch allerlei Einmischungen zubereitete Pflanzengift, sondern der Saft, so wie er im Baume enthalten ist. Zur besseren Aufbewahrung hatte man diesem Saft Weingeist hinzugefügt.

Die Flüssigkeit wurde, nachdem die bröckliche Masse sich abgesetzt hatte, ganz hell und blaßroth; die unaufgelöste Masse bestand aus einem weißgrauen Pulver, größtentheils aber aus runden Stücken von der Größe einer Kaffeebohne oder Muscatnuß, mit glänzender Oberfläche von hellgelber Farbe, wie eine Legirung von Silber und halb Gold. Sie ließen sich leicht pülvern und hatten bloß einen Brantweingeruch.

Die ganze Masse mit dem Brantwein wurde aus einer in einem Wasserbade stehenden Retorte destillirt.

Bald bildete sich eine braune Haut auf der Oberfläche, wie bei einem Decoct von isländischem Moos, welche allmählig dicker wurde. Die Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abdestillirt. Die Quantität des Destillats betrug 0,421 Liter, und sein spec. Gewicht 0,941 bei 13° C. Es war bloß Brantwein oder Rum, und hatte einen süßlichen Geschmack von einem noch näher zu erwähnenden Bestandtheile des Upas.

Aus dem spec. Gewicht des Brantweins ergibt sich, daß der Saft des Upas-Baumes entweder trocken oder mit wenig Wasser vermischt in denselben gebracht wurde.

In der Retorte blieb ein brauner pulverisirbarer Stoff zurück, welcher mit Alkohol von 34° Ph. Belg. ausgezogen wurde. Als die Masse damit befeuchtet ward, wurde sie wieder grau, so daß die braune Farbe keine Extract-Natur andeutet.

Der Alkohol wurde kochend filtrirt. Beim Erkalten bildete sich erst ein gelbes, dann ein weißes flockiges Pulver. Der erste Alkohol war hellroth, der letzte farblos. Das Ausziehen mit demselben, jedes mit 1 Liter, ist wohl 100 Mal wiederholt. Die bröckliche Masse

backte in der Wärme zusammen und liefs einen weissen Kern zurück. Das Ausziehen wurde so lange wiederholt, bis aus dem Alkohol beim Erkalten sich nichts mehr absetzte.

Das Gift war also in 3 Theile zerlegt, in 1) einen in Alkohol unauflöslichen Theil, 2) in einen beim Erkalten daraus niederfallenden, und 3) in einen in kaltem Alkohol aufgelöst bleibenden.

I. Das in Alkohol Unlösliche wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ich ein braunes Decoct erhielt, welches beim Abdampfen auf der Oberfläche keine Haut bildete. Ich nenne dieses *Gummi*, dessen Quantität 19,14 Grm. betrug. Das im Wasser nicht Aufgelöste wurde mit Aether ausgekocht, und dieser abgedampft. Das im Aether Gelöste nenne ich jetzt *Wachs*, dessen Quantität 6,17 betrug; das im Aether Unlösliche, 24,59 betragend, nenne ich *Pflanzen-Eiweissstoff*.

II. Das beim Erkalten aus dem Alkohol Niedergefallene wurde in Alkohol weifs und zähe, und konnte zu Fäden ausgezogen werden; abgekühlt war es sehr zerbrechlich. Mit Wasser gekocht kam eine gewisse Menge *Wachs* an die Oberfläche, welches nach dem Erkalten weggenommen wurde; die Quantität betrug 5,00.

Das Auskochen mit Wasser wurde so lange wiederholt, bis diefs nicht mehr der Fall war. Die grofse Quantität des unlöslichen Stoffes zog sich zu einem Klumpen von *weissem Harz* zusammen, 32,80 betragend, während im Wasser ein ganz braunes Pulver vertheilt blieb, welches aus dem heifsen Wasser auf einem Filter getrennt wurde. Diefs war wieder *Eiweissstoff*, welcher Extractivstoff und andere Bestandtheile mitgeführt, jetzt aber coagulirt und unlöslich geworden. Die Quantität betrug 1,57.

Durch das Filtrum lief eine braune Flüssigkeit, welche zu III. hinzugefügt ward.

III. Was im kalten Alkohol aufgelöst geblieben war,

war, gab, nach Abdampfung, eine braune, klebrige, dicke Flüssigkeit, in deren Mitte wieder eine Quantität (0,17) *Wachs* schwamm, welche weggenommen wurde. Hie und da zog sich in der Masse noch ein Kügelchen weissen *Harzes* zusammen, 1,03, welches zur vorigen Quantität hinzugefügt ward. Die extractartige Flüssigkeit hatte einen Zuckergeruch und war schwer zu trocknen. Sie wurde mit Wasser ausgekocht und filtrirt, es blieb jedoch nichts auf dem Filtrum. Die durchgelaufene Flüssigkeit, wiederholte Male abgedampft und erkaltet, gab weisse Krystalle, die ich *Anthiarin* nenne, 5,734.

Die wässrige Flüssigkeit, welche keine Krystalle mehr gab, wurde abgedampft und mit kaltem Alkohol vermischt, wobei *Zucker* niederfiel; die abgedampfte Flüssigkeit gab einen Stoff, den ich *Extractivstoff* nenne. Der Zucker betrug 8,48, das Extract 56,19, dieses enthielt jedoch noch 1,71 *Zucker* und einiges *Anthiarin*, wie ich näher zeigen werde.

Die Quantitäten der genannten Stoffe, welche in dem bei 100° C. getrockneten Saft des *Anthiaris toxicaria* vorhanden sind, sind also in Procenten:

Pflanzen-Eiweiss	26,16	16,14
Gunmi	19,94	12,34
Anthiar-Harz	33,83	20,93
Myricin	11,34	7,02
Anthiarin	5,734	3,56
Zucker	10,19	6,31
Extractivstoff	54,48	33,70
	<hr/> 161,674	<hr/> 100,00.

Nur die nähere Untersuchung dieser Bestandtheile kann die Natur des Giftes aufklären; zu dem Ende will ich die Eigenschaften untersuchen, und von den wichtigsten Stoffen die Zusammensetzung mittheilen.

Pflanzen-Eiweissstoff. Nachdem das Upas mit Alkohol, Wasser und Aether ausgezogen war, blieb ein

bräuner, pulveriger Stoff zurück, der also in der genannten Flüssigkeit unlöslich ist. Dieser Stoff war coagulirter Eiweißstoff. Durch kaustisches Kali wurde derselbe aufgelöst. Durch Hinzufügung von Salzsäure wurde derselbe, bei beträchtlichem Ueberschuß der Säure, wieder gefällt. Der Niederschlag wurde wieder in Wasser aufgelöst, und daraus durch Sublimat und durch Gallus-äpfel-Aufguß gefällt.

Es ist also Pflanzeneiweißstoff zu 16,14 Proc. im Upas vorhanden. In die Wunde eines Kaninchens wurden 10 Milligrm. gebracht, ohne einige Wirkung.

0,268 verbrannt, gaben 0,0064 oder 2,4 Proc. einer weißen Asche, bestehend aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurem und schwefelsaurem Kali. Beim Verbrennen verbreitete sich ein hornartiger Geruch.

Die gelben Flocken (1,57), welche sich beim Auskochen des weißen Harzes mit Wasser in der Flüssigkeit gebildet hatten, hatten eine braune, dem Aussehen nach harzartige Masse gebildet, die einen bröcklichen, glasartigen Bruch besaß, in Wasser, so wie in Alkohol und Aether, unlöslich war.

In Alkohol wurde dieselbe nicht weich, auch nicht in Aether. In Wasser erwärmt, wurde sie weich, jedoch nicht aufgelöst oder geschmolzen. Bei Erwärmung schmilzt sie nicht, giebt durch Verbrennung 2,4 Proc. Asche, unter Verbreitung eines Horngeruchs; löst sich in Kali allmählig auf.

4 Milligrm. in die Wunde eines Kaninchens gebracht, hatten keinen Einfluß.

Es giebt also keinen Unterschied zwischen dem oben erwähnten Albumin und diesem Stoffe. Er war im Alkohol vertheilt, mit dem Harz durch's Filtrum gegangen, obgleich er im Alkohol unlöslich ist.

Gummi. Der im Alkohol nicht aufgelöste Theil des Upas hatte im kochenden Wasser 12,34 Proc. einer gelblichbraunen Masse abgegeben, welche einen glänzenden

Bruch besafs, in Wasser eine klebrige Lösung gab, und bei 20° C. ein spec. Gewicht von 1,300 hatte. In Alkohol und Aether war sie unlöslich, durch Salpetersäure ward sie in Oxalsäure verwandelt, und durch Jod mit ihr keine blaue Farbe gebildet.

Durch Bleiessig ward die wässrige Lösung reichlich gefällt; ebenfalls durch Bleizuckerlösung. 0,732 des durch Bleiessig erhaltenen Niederschlags gaben verbrannt: 0,218 Bleioxyd, woraus sich das Atomgewicht des Gummis als 3,288 ergibt; 0,967 des durch Bleizucker erhaltenen Niederschlags gab also 0,311 Bleioxyd; Atomgewicht also 2941,5. Der unreine Zustand des Gummis, sein Gehalt an Asche, erlaubt nicht hieraus einen Schluss zu ziehen. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird kein Coagulum gebildet. Durch Borax nichts gefällt. — Die Masse stimmt also mit arabischem Gummi überein, aufser in der letztgenannten Eigenschaft.

In die Wunde eines Kaninchens wurden 4 Milligram. gebracht, ohne nachtheilige Wirkung.

0,3523 verbrannt, gaben an sehr weifser Asche 0,0408 oder 11,58 Proc.; also viel. Diese Asche bestand fast ganz aus kohlen saurem Kali, ein wenig schwefelsaurem Kali und kohlen saurem Kalk. Sie wurde, aufser einer unwägbaren Quantität dieses letzteren, ganz in Wasser aufgelöst und zerflofs an der Luft. Wahrscheinlich ist dieses Kali mit einer Pflanzensäure oder der Gummi selbst verbunden im Upas-Safte vorhanden; doch welche diese Säure sey, habe ich nicht mit Gewifsheit bestimmen können.

Anthiar-Harz. Ein Hauptbestandtheil des Upas-Anthiar ist ein weifses Harz, wovon Pelletier und Caventou einige Eigenschaften mitgetheilt haben.

Ich erhielt dasselbe beim Ausziehen des Upas durch Alkohol; während des Erkal tens schied es sich als weifse Flocken aus; — dann gereinigt durch Auskochen mit Wasser, wodurch Wachs und anhängender Eiweifsstoff

abgesondert wurden; danach wieder in Alkohol aufgelöst und beim Erkalten als schneeweiße Flocken gefällt.

Es hat keinen Geruch, ist ganz weiß; spec. Gewicht bei 20° C. 1,032. Kann zu feinem Pulver gerieben werden, und ist bröcklich und glasartig von Bruch. Klebt, zwischen den Fingern gehalten, an dieselben. Bei 60° C. schmilzt es, und giebt beim Erkalten eine helle, durchscheinende, farblose Masse. Geschmolzen kann man es in sehr dünne Faden ziehen; kann bis 225° C. erhitzt werden, ohne seine Farbe zu verändern. In Wasser unlöslich; bei Erwärmung des Wassers bis 80° schmilzt es zu einer farblosen, zähen Flüssigkeit. Durch Alkohol, 30° Ph. Belg., wird es bei 20° C. in 324 Th. aufgelöst; bei Kochhitze in 44 Th.; in Aether in 1,5 Th. bei 20° C. löslich, und bildet, eher wie im Alkohol, einen Firnis, der nach Abdampfung ein helles, durchsichtiges Harz zurtückläßt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur gelb und aufgelöst; bei Erwärmung schwarz und zersetzt. Durch Salpetersäure wird es gelb; durch Salzsäure nicht verändert, nur etwas aufgelöst, wie es gewöhnlich bei Harzen der Fall ist.

0,332, während einer halben Stunde in trockenem Ammoniakgas gehalten, nahm an Gewicht nicht zu. Das Harz war vorher fein pulverisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Experiment war keine atmosphärische Luft über dasselbe getrieben.

0,648 auf dieselbe Weise mit Salzsäuregas behandelt, nahm an Gewicht 0,003 zu. — Man kann also auf diese Weise keine Verbindung des Harzes darstellen.

Eine alkoholische Lösung des Harzes röthet Lackmuspapier nicht. In einer schwachen Kalilauge wird es bei gelinder Erwärmung in die feinsten Fäden vertheilt, welche sich von der an der Oberfläche schwimmenden Harz-Luftblase nach unten begeben. Bei Kochhitze wird es ganz in der Kalilauge vertheilt, welche dadurch ein

milchiges Ansehen erhält. In einer starken Kalilauge wird sie wenig aufgelöst.

Die alkoholische Lösung von Bleizucker fällt die alkoholische Lösung des Harzes nicht. Thut man Wasser zu der Mischung der beiden Flüssigkeiten (Bleizucker in Ueberschuß), so bildet sich ein flockiger Niederschlag. Dieser wird auf ein Filtrum gesammelt und abgespült, und über Schwefelsäure getrocknet. Bei gelinder Wärme erweicht er, und giebt eine Masse wie Emplast. Diapalmae.

0,788 hiervon verbrannt, gaben 0,177 Bleioxyd und Blei, wovon 0,099 Blei ist, oder:

Bleioxyd	0,1847	23,44
Harz	0,6033	76,56
	<hr/>	<hr/>
	0,7880	100,00.

Dieses Harz gehört also nicht zu den indifferenten Harzen von Unverdorben, sondern zu den schwach negativen.

Ein Kaninchen wurde an einem Hinterfuß verwundet und 4 Milligrm. des Harzes in die Wunde gebracht, wobei das Thier ganz wohl blieb. Es hat also keine giftige Eigenschaft des Upas.

Die Analyse des Harzes ergab Folgendes:

- I. 0,397 des über Schwefelsäure getrockneten Harzes gaben 1,191 Kohlensäure und 0,367 Wasser.
- II. 0,543 gaben 0,500 Wasser.
- III. 0,471 gaben 1,416 Kohlensäure.

In 100 Th. besteht also das Harz aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	83,023	83,129
Wasserstoff	10,272	10,232
Sauerstoff	6,705	6,639.

Die Zusammensetzung ist also folgende:

C.	16	1222,992	83,04
H.	24	149,755	10,17
O.	1	100,000	6,79
		<hr/>	<hr/>
		1472,747	100,00.

Welches mit den Resultaten der Analyse ganz übereinstimmt; und ich durch die Zusammensetzung des Bleisalzes controliren konnte. Das Atomgewicht des Harzes, aus dem Bleisalz abgeleitet, ist nämlich:

$$4555,0 \times \frac{1}{3} = 1518,3$$

oder beinahe dasselbe, welches aus der Zusammensetzung angenommen ist.

Der Sauerstoff des Bleioxyds, welches mit 100 Theilen Harz verbunden ist, (30,615) beträgt = 2,19509 oder $\frac{1}{3}$ von 6,79.

Es ist möglich, dafs das Atom des Harzes drei oder zwei Mal gröfser ist, wie ich es angenommen habe, jedoch halte ich das nicht für wahrscheinlich, weil freie Essigsäure in der Flüssigkeit vorhanden war, woraus das Harz durch Wasser gefällt ward. Ich vermuthe, dafs 3 At. Harz sich mit 1 At. Bleioxyd verbunden haben.

Dieses Harz ist also ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, worin das C. zum H. im Verhältnifs von 1 : $1\frac{1}{2}$ vorhanden ist.

Myricin. Das bei der Analyse erhaltene Wachs ist ganz weifs, spröde, brennt mit Flamme, über 30° weich und biegsam. Bei 240° wird es zersetzt. Bei 35° schmilzt es. Spec. Gewicht 1,016 bei 20° C. Bei 20° C. wird es in 36,36 Th. Alkohol von 30° Ph. Belg. aufgelöst, in 63,6 Aether; in 5,51 Th. kochendem Alkohol und 3,6 kochendem Aether. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es schwarz und zersetzt, durch Salpetersäure gelb, durch Salzsäure nicht verändert, durch Aetzkalkilauge nicht aufgelöst, welche Eigenschaften alle auf das Myricin von John passen.

Um den Körper zu bestimmen, habe ich ihn analysirt:

- I. 0,362 gab. 1,026 Kohlensäure.
 II. 0,487 - 0,512 Wasser.
 III. 0,5035 - 0,532 -
 IV. 0,487 - 1,380 Kohlensäure,
 welches in 100 Theilen giebt:

	I. II.	III. IV.
Kohlenstoff	78,370	78,356
Wasserstoff	11,682	11,740
Sauerstoff	9,948	9,904.

Die Zusammensetzung ist also verschieden von der des Waxes, welches Ettling analysirte und zusammengesetzt fand: $C^{18}H^{38}O$, welches in 100 Th. giebt C 80,321, H 13,842, O 5,837, eine Zusammensetzung, die für Cerin, Myricin und Cerain dieselbe ist.

Da es mir unmöglich war, das Sättigungsvermögen dieser Körper zu bestimmen, bin ich hinsichtlich der Zusammensetzung in Zweifel geblieben. — Ich habe ihn seiner Eigenschaften wegen Myricin genannt, wiewohl die Zusammensetzung von der, welche Ettling fand, verschieden ist.

Man kann die Zusammensetzung auf diese Art ausdrücken:

C.	10	764,370	78,26
H.	18	112,316	11,50
O.	1	100,000	10,24
		<hr/>	<hr/>
		976,686	100,00.

Die Zusammensetzung wäre also: $C^{10}H^{16} + H^2O$, d. h. isomer oder polymer mit Cajeputöl, nach Blanchet's Analyse.

Bei der Frage, ob unser Körper von Myricin verschieden sey, muß ich bemerken, daß Ettling einen Unterschied von 78,86 und 81,15 im Carbonegehalt vom

Cerin und Myricin fand, und dennoch beide auf $C^{18}H^{38}O$ bringt. Deshalb glaube ich nicht berechtigt zu seyn, den Körper anders als Myricin zu nennen. In dem Falle hat jedoch Myricin nicht dieselbe Zusammensetzung als Cerin und Cerain.

Die gefundene und die berechnete Zusammensetzung unseres Myricins stimmen ganz überein, und die Natur desselben berechtigen zur Vermuthung, dafs es ein Hydrat sey von $C^{10}H^{16}$ (1).

Anthiarin. Bei der Abdampfung einer wäfsrigen Lösung der Bestandtheile des Upas, welche in kaltem Alkohol aufgelöst waren, bildeten sich kleine Krystalle, ungefähr 3,56 Proc. Durch Abspülen mit Wasser wurden sie, ohne Umkrystallisation, schon ziemlich weifs. Durch Auflösung in kochendem Wasser und Filtriren erstarrten sie jedoch zu schönen silberweissen, glänzenden Krystallplättchen, die denen vom äpfelsauren Bleioxyd nicht ganz unähnlich sind. In diesen schönen Krystallen liegen die tödtlichen Kräfte des Giftes.

Sie sind ohne Geruch, werden bei $22^{\circ},5$ C. in 254 Wasser, 70 Alkohol, 2792 Aether aufgelöst. Bei Siedhitze lösen 27,4 Th. Wasser, 1 Th. Anthiarin auf, welches bei Abkühlung als krystallische Streifen, wie bei *Cremor tartari*, gröfstentheils herausfällt. Es ist luftbeständig, verliert seinen Glanz nicht, zieht keine Feuchtigkeit an, und ist also in dieser Hinsicht vom *Curarin* verschieden. In verdünnten Säuren wird es aufgelöst, z. B. in Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der gewöhnlichen Temperatur braun und zersetzt; durch concentrirte Salpeter- oder Salzsäure wird es aufgelöst, ohne Verände-

1) Boussingault (*Ann. de chim. et de phys. T. XLIX p. 19*) hat Wachs von Ceroxylon Andicola zusammengesetzt gefunden aus C 81,6 — H 13,3 — O 5,1. Es war in Alkohol löslich, und also Cerin. [Vergl. auch die neuere Analyse des Bienenwachses von Hefs in dies. Ann. Bd. XLIII S. 382. P.]

rung der Farbe. Auch durch verdünnte Kali- und Ammoniaklösung wird es aufgelöst. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es viel leichter aufgenommen als von bloßem Wasser.

Es ist specifisch schwerer als Wasser.

Um zu untersuchen, ob es vielleicht ein Salz und kein einfacher Pflanzenkörper sey, wurde eine Auflösung mit Magnesia gekocht. Die Magnesia, mit Alkohol ausgezogen, hatte an diesen nichts abgegeben; während der Abkühlung setzten sich aus der wässrigen Magnesialösung die nämlichen Krystalle ab, welche ganz dasselbe Aussehen wie vorher hatten.

Die wässrige Auflösung reagirt weder alkalisch noch sauer. Eben so wenig die Auflösung des mit Magnesia gekochten Anthiarins.

Bis $220^{\circ},6$ C. erhitzt, schmilzt es zu einer hellen, durchscheinenden Flüssigkeit, und giebt nach Abkühlung eine glasartige feste Substanz; bei $240^{\circ},5$ wird es braun, sublimirt nicht, sondern giebt Gasblasen, welche rothes Lackmuspapier nicht blau, sondern blaues roth färben.

I. 0,3872 lufttrocknes Anthiarin bis zu 112° C. erwärmt und durch einen Strom trockner Luft getrocknet, wogen dann 0,3412. Wasserverlust also: 0,0460.

II. 0,4508 lufttrocknes Anthiarin, auf dieselbe Art getrocknet, wogen 0,3974. Wasserverlust also: 0,0534.

Mit 100 Th. wasserfreien Anthiarins sind also an Krystallwasser verbunden:

I.	II.
13,48	13,44.

In dem Wassergehalt des Experiments I. ist an:

Sauerstoff	11,984
Wasserstoff	1,498
	<hr/> 13,482.

Um zu bestimmen, ob das Anthiarin sich mit Säuren

verbinde, wurden über die 0,3412 des I. Experiments Salzsäuregas getrieben, und darauf trockne atmosphärische Luft in der gewöhnlichen Temperatur während einer halben Stunde. Die Gewichtszunahme betrug 0,005. Bei 100° C. wurden diese jedoch ganz ausgetrieben. Mit Salzsäure verbindet es sich also nicht.

Mit Ammoniak, als Gas über trocknes Anthiarin getrieben, verbindet es sich etwas mehr, aber auch sehr lose.

Ueber 0,3986 trocknes Anthiarin wurde trocknes Ammoniak getrieben und dann trockne atmosphärische Luft, in gewöhnlicher Temperatur, während einer halben Stunde. Die Zunahme betrug 0,0212. Nachdem nochmals eine Viertelstunde lang atmosphärische Luft übergetrieben war, blieben nur 0,0126, und nach Erhitzung auf 100° C. nichts von Ammoniak übrig.

Es geht hieraus hervor, daß das Anthiarin mehr Verwandtschaft zum Ammoniak als zur Salzsäure hat, obgleich auch jene gering ist.

Galläpfelaufgufs fällt eine Auflösung desselben in Wasser nicht, und das Anthiarin unterscheidet sich also in dieser Hinsicht von Pflanzenalkalien. Pelletier und Caventou haben das Gegentheil behauptet. Zu meinen Versuchen nahm ich eine Auflösung von ganz reinen Krystallen.

Die Analyse des Anthiarins gab folgende Resultate. Es enthielt keinen Stickstoff.

I. 0,242 bei 112° C. in trockner atmosphärischer Luft getrocknet, gaben 0,555 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

II. 0,245 mit Magnesia gekochten und aus Wasser krystallisirten Anthiarins, vorher bei 112° C. getrocknet, gaben 0,559 Kohlensäure und 0,163 Wasser. Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	63,414	63,089
Wasserstoff	7,484	7,392
Sauerstoff	39,112	29,519.

Das einzige Mittel, welches ich finden konnte, um die Zusammensetzung in Atomen zu bestimmen, war der Krystallwassergehalt. Dieses verbürgt nun die folgende Zusammensetzung:

C.	14	1070,118	63,13
H.	20	124,796	7,37
O.	5	500,000	29,50
		<hr/>	<hr/>
		1694,914	100,00.

Wenn man nämlich auf 1 Atom Anthiarin 2 Atome Krystallwasser berechnet, so wird das Atom des Anthiarins vom Wasser hergeleitet:

$$834,42 \times 2 = 1668,8.$$

Die Hälfte des Sauerstoffs des Krystallwassers, welches mit 100 Th. Anthiarin verbunden ist, ist = 5,992, nach Versuch I, S. 425; dieses fünf Mal genommen, giebt 29,960, oder eben so viel als in 100 Th. Anthiarin vorkommen. Es sind also 5 At. Sauerstoff im Anthiarin.

Die Hälfte des Wasserstoffs des Krystallwassers ist nach Versuch I, S. 425, 0,749; diese 10 Mal genommen, ist = dem Wasserstoffgehalt des Anthiarins.

Uebrigens waren die getrockneten Krystalle in Glanz und Aussehen den nicht getrockneten ganz gleich.

Einem Kaninchen wurden in eine Wunde am Hinterfuß 2 Milligrm. Anthiarin gebracht, durch eine nasse Nadel. Nach einer halben Stunde wurde das Thier übel, stiefs seufzende Töne aus, saß still, zeigte dann und wann Zuckungen der Hals- und Gesichtsmuskeln, fiel um, stand wieder auf, konnte zwar hören, und sich noch nach 45' und 50' bewegen, zeigte aber erschwerte Respiration und Zuckungen der Halsmuskeln, wobei der Kopf stark nach hinten gezogen ward. Nach 1 St. hörten die Zuckungen auf und das Thier lag still. 1 St. 10' stand es wieder auf, mit starkem Schütteln des Kopfes, 1 St. 20' legte es den Kopf seitwärts nieder, 1 Stunde 24' Convulsionen des ganzen Körpers und Tod. Nach dem

Tode noch einige Zuckungen der Halsmuskeln. Das Gehirn war voll Blut, der Magen, Gedärme, Lunge und Herz gesund. — Ich habe diese Versuche öfter wiederholt, und immer dieselben Erscheinungen gesehen.

Das reine Anthiarin ist jedoch nicht wirksamer als das Upas oder als einige Bestandtheile desselben, als Zucker, Extractivstoff, woran einiges Anthiarin klebt. Ich sah von dem letzteren in 2 bis 5 Minuten eine tödtliche Wirkung, während reines Anthiarin gewöhnlich erst nach einer Viertelstunde, zuweilen nach 2 Stunden zu wirken anfangt. Bei einer Taube, in deren Fußwunde Anthiarin gebracht war, sah ich einmal nur Brechen und Purgiren entstehen, ohne Convulsionen. Der Tod erfolgte jedoch nach einigen Stunden.

Die Erklärung ist sehr einfach. Das Anthiarin ist sehr schwer löslich. Mit Extract oder Zucker verbunden, löst es sich aber leicht auf. In Zucker ist es so leicht löslich, daß es daraus nicht krystallisirt. — Hieraus erklärt sich die langsame Wirkung des reinen Anthiarins; fangen die Erscheinungen jedoch an, so sind sie sehr heftig. — Auch hat die Art der Verwundung hierbei einen bedeutenden Einfluß. Bei zu heftiger Blutung sieht man eine schwache Wirkung, weil das Anthiarin aus der Wunde herausgetrieben wird; bei sehr geringer Blutung wirkt es auch sehr schwach. Nicht selten geschah es, daß ich einige Milligramm reines Anthiarin in solch eine trockne Wunde brachte, ohne alle Wirkung, während 1 Tropfen der kalten Auflösung, worin nur $\frac{1}{231}$ Anthiarin ist, sogleich heftige Wirkung verursachte. Die Verwundung von Nerven scheint auch zur Heftigkeit der Erscheinungen beizutragen.

Zucker. Indem zu einer wäßrigen Auflösung des braunen, aus der alkoholischen Tinktur des Upas zurückgebliebenen Extracts Alkohol gethan wurde, entstand ein Krystall-Präcipitat in der erwähnten Quantität.

Ich habe dieses Zucker genannt. Die wäßrige Auf-

lösung riecht stark nach Zucker. Der trockne Stoff ist bräunlich, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisiren Krystallkörnchen von Zucker. Kocht man die Lösung mit Thierkohle, so erhält man reinere Krystalle. Mit essigsauerm Kupfer gekocht, schlägt sich Kupferoxydul nieder. Es ist also Zucker.

4 Milligrm. des nicht gereinigten wurden in die Wunde eines Kaninchens gebracht, ohne nachtheilige Wirkung in der ersten Stunde. Den folgenden Tag jedoch war das Thier gestorben. Es scheint also noch einiges Anthiarin am Zucker geklebt zu haben. — Von reinem Zucker geschah kein Nachtheil.

Extractivstoff. Nachdem aus dem wässrigen Extract des Upas der Zucker durch Alkohol gefällt worden, blieb ein sauer reagirender, zerfließender brauner Extract zurück, worin noch einiges Anthiarin und Zucker aufgelöst war. Die Säure war Essigsäure, durch Gährung der Bestandtheile des Extracts entstanden. Dieses Extract hatte selbst eine kräftigere Wirkung als das Anthiarin, welches von der Säure, die das Anthiarin löslich macht, herrührt.

In die Hinterfuß-Wunde eines Kaninchens wurden 4 Milligrm. von diesem Extract gebracht; nach 1 Min. entstanden Convulsionen, und nach 4 Min. war das Thier unter heftigen Zuckungen gestorben. Auf gleiche Weise experimentirte ich mit einer Taube, welche binnen 5 Min. erbrach, viele Stunden Brechen und Purgiren zeigte, ohne Convulsionen. Den folgenden Tag war das Thier todt.

Durch Kochen dieses Extracts mit Kohle erhielt ich eine helle klare Auflösung. Da diese jedoch noch viel Zucker enthielt, krystallisirte das Anthiarin schwierig. Selbst durch Kochen mit Magnesia geschah dieß nicht, da die Quantität Zucker zu bedeutend war. Der Zucker wurde also durch Alkohol ausgeschieden. Aus 10,84 wurde 0,325 Zucker gefällt, während aus der alkoholi-

schen Lösung durch Abdampfungen, Auflösungen mit Wasser und Krystallisiren kein Anthiarin mehr erhalten ward. Aus diesem Versuche habe ich die Quantität Zucker und Extractivstoff hergeleitet, die ich früher zum Ganzen in Rechnung brachte.

S c h l u ß.

Man findet also im Upas des javanischen Giftbaumes (*Anthiaris toxicaria*) einen eigenen Stoff, welcher noch in keinem anderen Körper nachgewiesen ist. — Dieser Stoff ist nicht flüchtig. Was man jetzt noch von der nachtheiligen Wirkung der Aushauchung dieses Baumes erzählt, hat die Erfahrung keineswegs bestätigt ¹⁾. Weder mein treuer Amanuensis, noch ich selbst, haben in allen den Wochen, in welchen wir mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt waren, einige nachtheilige Wirkung auf die Gesundheit verspürt. Die Versuche geschahen zufälligerweise in einem kleinen engen Locale. — Auch von Exanthenen habe ich nichts verspürt.

Von der anderen Seite bestätigt es sich, daß das Upas höchst giftig sey; ein einzelner Bestandtheil desselben enthält diese Kräfte, nämlich das Anthiarin, ein Körper, welcher durch den Mangel an Stickstoff sich von Pflanzenalkalien unterscheidet.

Das Anthiarin ist für sich selbst weniger giftig, weil es schwerlöslich ist; in aufgelöster Gestalt jedoch übt es eine schauerhafte Wirkung aus. Hieraus erklärt sich die heftige Wirkung des Extracts.

Ob eine Absorption und Circulation des Stoffes durch den Körper zu seiner Wirkung nöthig sey, möchte ich bezweifeln. Im löslichen Zustande in eine Wunde gebracht, wirkt es in 1 Minute.

Einige Bestandtheile des Upas sind im Stande die

1) Vergleiche die Notiz im vorigen Bande dieser Annalen, S. 417.

Wirkung des Anthiarins zu erhöhen, als der Extractivstoff und der Zucker. Durch den Eiweißstoff klebt das Gift an den damit bestrichenen Körpern, z. B. den Pfeilen, und durch das Harz und das Wachs wird es dann gegen den zerstörenden Einfluß der Luft geschützt. Deshalb bleiben solche Pfeile mehre Jahre giftig.

Wegen dieses Gehaltes an Harz, Wachs und Gummi muß solch ein Giftpfeil einige Zeit in der Wunde bleiben, um seine Wirkung ausüben zu können.

Das Harz und Wachs sind die Körper, welche mit dem coagulirten Albumin das Häutchen auf der Oberfläche einer erwärmten Upas-Auflösung bildeten, wie Pelletier und Caventou wahrgenommen haben. Diefes muß aber nicht einem besonderen Körper, sondern einer Verbindung von mehreren zugeschrieben werden.

Alle die Zumischungen, welche man gewöhnlich zum Saft des Baumes hinzufügt, können die Wirkung des Giftes an sich nicht erhöhen. Nur die reizenden Körper können, wie Hr. Prof. Blume richtig bemerkt, indem sie die Absorptions-Thätigkeit der Wunde erhöhen, die Giftwirkung verstärken. Ein mit warmem Wasser bereitetes Extract würde jedoch eine weit heftigere Wirkung ausüben, als der verdickte Saft selbst. Das Harz, Wachs und Eiweiß, welche der Giftwirkung entgegenstehen, werden dann zurückgehalten. Kaum kann man indessen sagen: entgegenstehen, denn das Anthiarin scheint ein an sich todbringender Körper zu seyn.

Es ist jetzt sehr wichtig, die Bestandtheile des *Anthiaris innoxia*, welche in der *Rumphia* beschrieben ist, kennen zu lernen. Prof. Blume hat sie mir freundlich zugesagt. Die indische Flora enthält auch für den Chemiker viel Interessantes. Ein stolzer Baum, von 100 Fufs Höhe und 18 Fufs von Umfang, der Jahrhunderten Trotz bietet, enthält einen Stoff, der in Bruchtheilen eines Granes das Leben von Menschen und Thieren vernichtet. — Die eigenthümlichen Formen und Farben der

indischen Pflanzen verrathen auch viele Eigenthümlichkeiten in materieller Zusammensetzung.

Anmerkung. Ich habe in diesem Auszuge blofs den chemischen Theil aufgenommen, das Geschichtliche und Naturhistorische findet sich in *Natuur en Scheikundig Archief*, Deel 5 Stuk 2.

Rotterdam, im August 1837.

III. Ueber die Zusammensetzung der Pektinsäure und des Pektins; von G. J. Mulder.

(Aus dem von Hrn. Verfasser, gemeinschaftlich mit den HH. Miquel und Wenckebach redigirten und übersandten *Bulletin des sciences physiques et naturelles en Néerlande*, Année 1838.)

Payen, Braconnot und Vauquelin haben in einer grossen Anzahl pflänzlicher Substanzen einen eigenthümlichen Stoff, *Pektin* genannt, aufgefunden, welcher, wenn man diese Substanzen mit Wasser kocht, die Eigenschaft besitzt, eine Gallerte zu bilden. Nach Braconnot findet sich das *Pektin* in den meisten Früchten und in Baumrinden, während eine Abänderung desselben, Namens *Pektinsäure* (*acide pectique*) ¹⁾, in den meisten Wurzeln, Stengeln und Blättern krautartiger Pflanzen vorkommt. Durch Kochen mit Alkalien verwandelt sich das Pektin in Pektinsäure, welche, wie das Pektin, die Eigenschaft, Gallerte zu bilden, besitzt, aber Lackmuspapier röthet.

ist

- 1) In der Regel ist *acide pectique* durch *pektische Säure* übersetzt worden; da man aber aus diesem Namen kein Adjectiv bilden kann, was doch zur Benennung der Salze, nach unserer Nomenclatur, nothwendig ist, so wurden hier die Worte: *Pektinsäure*, *pektinsaure Salze* u. s. w. gewählt; *Pektsäure*, *pektsaure Salze* zu sagen, würde freilich kürzer seyn.

P.

Die Kenntniß der Zusammensetzung dieser Körper ist von großer Wichtigkeit für die Pflanzenchemie. Allgemein verbreitet in den Pflanzen, spielen sie ohne Zweifel eine interessante Rolle bei der Umwandlung einer Substanz in eine andere.

Ich habe beide Körper untersucht und sie nicht verschieden gefunden. Beide sind Verbindungen einer und derselben, noch nicht isolirten Substanz mit alkalischen Basen, und der einzige Unterschied zwischen ihnen besteht in der Menge der Basen, die mit dem elektro-negativen Körper, den wir mit seinem Entdecker *Pektinsäure* nennen wollen, verbunden sind.

Die untersuchte Pektinsäure war gewonnen aus süßsen und sauren Aepfeln, aus Mohrrüben und Steckrüben, um so dem Uebelstande der Unreinigkeiten, die so oft die fixen und unkrystallinischen organischen Substanzen begleiten, zuvorzukommen. Die Darstellung der Säure bestand in der Zerkleinerung der Substanzen, Abwaschung mit Wasser, bis dieses klar und farblos aus der Presse lief, Kochung des Marks mit Wasser und einer zur genauen Sättigung der Säure hinlänglichen Menge Aetzkali, Filtration, Fällung der Pektinsäure mit Salzsäure oder Neutralsalzen, und Aussüßung des Niederschlags mit Wasser, bis dieses keine Reaction von den zur Fällung angewandten Substanzen mehr zeigte. War die Säure gefärbt, wie das der Fall ist bei der aus Mohrrüben, durch Carotin, bei der aus Aepfeln, besonders aus süßsen, durch Gerbstoff ¹⁾, so behandelte ich sie mit Alkohol. Die Säure aus den Steckrüben ist vollkommen durchsichtig und farblos.

Das Pektin wurde erhalten, indem die durch Auspressung und Filtration gewonnenen Säfte durch Alkohol gefällt wurden. Das entstandene Gerinsel wurde

1) In den Aepfeln findet man eine große Menge, die Eisensalze schwärzender Gerbsäure. Das Daseyn dieser Säure ist erste Ursache der Farbenveränderung zerschnittener Aepfel.

mit kochendem Alkohol behandelt, um den Zucker, die Aepfelsäure, und, bei Aepfeln, den Gerbstoff, oder, bei Mohrrüben, das Carotin u. s. w. zu lösen.

Zunächst wollen wir die Identität der Beschaffenheit des Pektins und der Pektinsäure nachweisen. Kocht man aus Aepfeln bereitetes Pektin, welches durch Alkohol gereinigt und im Wasser vertheilt worden ist, mit Bleioxydhydrat, so wird es vollständig gefällt. Die darüberstehende Flüssigkeit wird klar und farblos. Setzt man Bleiessig zu Pektin, das in Wasser eingerührt worden, so wird es ebenfalls ganz niedergeschlagen. Getrocknet bei 120° C., wie alle folgende Substanzen, wurden mit ihm nachstehende Resultate erhalten:

Pektin aus süßen Aepfeln. — 0,220 verbrannt, hinterließen 0,013 Asche. — 0,481, worin also 0,4526 reines Pektin, gaben 0,740 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

Pektin aus sauren Aepfeln. — 0,268 hinterließen 0,025 Asche. — 0,530, worin 0,4806 reines Pektin, gaben 0,797 Kohlensäure und 0,237 Wasser.

Pektin durch Bleiessig mit Bleioxyd verbunden. — 0,723 verbrannt, hinterließen 0,393, worin 0,213 metallisches Blei. Diefs giebt: $0,3136 \text{ Pektin} + 0,4094 \text{ Bleioxyd} = 0,723$. Und für das Atomgewicht des Pektins $1068 \times 2 = 2136$.

0,601 dieser Verbindung, worin 0,2607 Pektin, gaben 0,430 Kohlensäure und 0,126 Wasser. Hieraus folgt für die Zusammensetzung des *Pektins* in 100:

	aus süßen Aepfeln.	aus sauren Aepfeln.	in der Blei- verbindung.
Kohlenstoff	45,198	45,853	45,608
Wasserstoff	5,352	5,479	5,370
Sauerstoff	49,450	48,668	49,022.

Das Pektin aus Aepfeln giebt nach der Verbrennung eine Asche, die fast reiner Kalk ist, gemengt mit etwas Eisenoxyd und Kieselsäure. Die Menge derselben be-

trägt aus süßen Aepfeln 5,91 und aus sauren Aepfeln 9,33 Proc. Nach reinem Kalk berechnet, würde hieraus das Atomgewicht des Pektins seyn: aus süßen Aepfeln $= 6024 \times \frac{1}{3} = 2008$, aus sauren Aepfeln $= 3816 \times \frac{1}{2} = 1908$.

Die oben erwähnte *Pektinsäure* lieferte bei der Analyse folgende Resultate.

Säure aus Mohrrüben. 0,144 hinterliessen 0,006 oder 4,17 Proc. Asche, die nur Kalk und Spuren von Kieselsäure enthält. — I. 0,602, worin 0,577 reiner Säure, gaben 0,949 Kohlensäure und 0,280 Wasser. — II. 0,354, worin 0,3393 reiner Säure, gaben 0,558 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

Darnach sind in 100:

	I.	II.	At.		Berechn.
Kohle	45,477	45,473	12	917,244	45,47
Wasserstoff	5,392	5,270	16	99,837	4,95
Sauerstoff	49,131	49,257	10	1000,000	49,58
				2017,081	100,00.

Berechnet man das Atomgewicht der Pektinsäure nach den 4,17 Proc. Asche, und betrachtet diese als reinen Kalk, so ergibt sich dasselbe $= 8537 \times \frac{1}{4} = 2136$.

Es unterliegt also keinem Zweifel mehr, daß die Pektinsäure und das Pektin dieselben Substanzen sind, daß das Pektin ein Pektat, hauptsächlich von Kalk, und die Pektinsäure ein anderes saures Pektat ist. Es war mir unmöglich, allen Kalk durch eine Säure auszuziehen. Bald werden wir andere, aber immer feste Verbindungen kennen lernen.

Pektinsaures Bleioxyd aus Mohrrüben, gefällt durch Bleiessig aus einer Lösung von neutralem pektinsauren Kali; — 0,457 gaben 0,190 Bleioxyd, woraus das Atomgewicht der Pektinsäure $= 1960$. Es verbinden sich also 7,11 Oxyd mit 100 Säure. In 7,11 Bleioxyd sind aber 5,0986 Sauerstoff; es entspricht dieß der Formel, d. h.

$\frac{1}{10}$ des Sauerstoffs der Pektinsäure. — 0,797, worin 0,466 Pektinsäure, gaben 0,772 Kohlensäure und 0,216 Wasser.

Pektinsaures Kupferoxyd aus Mohrrüben, gefällt durch schwefelsaures Kupferoxyd aus demselben pektinsäuren Kali. I. 0,399 gaben 0,074 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht der Säure = 2177; II. 0,310 gaben 0,057 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht = 2200. — I. 0,717, worin 0,586 reiner Säure, gaben 0,961 Kohlensäure und 0,275 Wasser; II. 0,537, worin 0,438 reiner Säure, gaben 0,720 Kohlensäure und 0,206 Wasser.

Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung der *Pektinsäure aus Mohrrüben* in 100 aus dem:

	Bleisalz.	Kupfersalz.	
		I.	II.
Kohle	45,808	45,345	45,454
Wasserstoff	5,150	5,214	5,226
Sauerstoff	49,142	49,441	49,320.

Pektinsaurer Kalk aus Mohrrüben, gefällt durch Chlorcalcium aus demselben pektinsäuren Kalk. I. 0,686 verbrannt, und der Rückstand in Sulphat verwandelt, gaben 0,167 schwefels. Kalk. II. 0,915 gaben 0,240 schwefels. Kalk. Betrachtet man dies Kalksalz als ein Sesquipectat, so ist das Atomgewicht der Säure aus I. $= 3183 \times \frac{2}{3} = 2122$, aus II. $= 3304 \times \frac{2}{3} = 2202$. Hieraus folgt, daß der Kalk, welcher in der sogenannten reinen Säure enthalten ist, nur als chemisch verbunden mit dieser Säure betrachtet werden kann. Dieser Kalk ist ohne Zweifel die Ursache der Veränderlichkeit der Salze, die aus Neutralsalzen mit einem und demselben Kalisalz gebildet werden. Dies Kalisalz ist also ein wahres Doppelsalz, ein pektinsaures Kalk-Kali.

Pektinsäure aus süßen Aepfeln. 0,114 gaben 0,007 oder 6,1 Proc. Asche, die nur Kalk mit Spuren von Kieselsäure enthält. Wird diese Asche als reiner Kalk betrachtet, so ist das Atomgewicht der Säure $= 5836 \times \frac{1}{4}$

1945. Die Pektinsäure dieser Aepfel ist also ein Tripectat von Kalk. — 0,248, worin 0,233 reiner Säure, gaben 0,381 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

Pektinsaures Kupferoxyd aus süßen Aepfeln, gefällt durch schwefelsaures Kupferoxyd aus neutralem pektinsäuren Kali von Aepfeln. I. 0,180 gaben 0,047 Kupferoxyd. II. 0,345 gaben 0,091 Kupferoxyd. Daraus das Atomgewicht der Säure, I. $= 1399 \times \frac{3}{2} = 2098,5$. II. $= 1384 \times \frac{3}{2} = 2076$. Diefs ist also eine Variation der Salze, die durch ein neutrales Metallsalz aus neutralem pektinsäuren Kali gefällt werden. — 0,386 pektinsaures Kupferoxyd, worin 0,2842 Säure, gaben 0,468 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

Pektinsaurer Baryt aus süßen Aepfeln, von anderer Bereitung und anderen Aepfeln, gefällt durch Chlorbarium aus neutralem pektinsäuren Kali. 0,288 verbrannt und der Rückstand durch Schwefelsäure in Sulphat verwandelt, gaben 0,088 schwefelsäuren Baryt. Daher 0,05775 Baryt $+ 0,23025$ Pektinsäure $= 0,288$. Diefs giebt für das Atomgewicht der Säure $= 3815 \times \frac{1}{2} = 1907,6$. — 0,6095 pektinsaurer Baryt, worin 0,4873 Pektinsäure, gaben 0,775 Kohlensäure und 0,219 Wasser. In den 0,1222 Baryt blieben 0,0354 Kohlensäure. Die Menge der Kohlensäure ist also $= 0,8104$.

Nach diesen Resultaten ist also die Zusammensetzung der *Pektinsäure aus süßen Aepfeln*:

	der freien.	der im Kupfersalz.	der im Barytsalz.
Kohle	45,214	45,471	45,984
Wasserstoff	5,245	5,161	4,994
Sauerstoff	49,541	49,368	49,022.

In dem pektinsäuren Baryt aus Aepfeln stehen die Kohlensäure-Mengen, 0,775 und 0,0354, in dem Verhältnifs $= 22 : 1$. Daraus ergeben sich $1 + \frac{2}{2}$ oder 12 At. Kohlenstoff in der Pektinsäure.

Wie schon zu Anfang dieses Aufsatzes gesagt, geben

die Steckrüben (*Navets*) eine reinere Pektinsäure, als die anderen Substanzen.

Pektinsäure aus Steckrüben. 0,301 gab. 0,010 Asche, bestehend aus Kalk; hiernach ist das Atomgewicht $10723 \times \frac{1}{3} = 2145$. 0,270, worin 0,261 reiner Pektinsäure, gaben 0,431 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Pektinsaures Kupferoxyd aus Steckrüben, durch schwefelsaures Kupfer aus neutralem pektinsauren Kali gefällt. I. 0,277 gaben 0,048 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht $= 2356$. II. 0,2355 gaben 0,0395 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht $= 2460$. 0,442, worin 0,3654 Pektinsäure, nach I., gaben 0,600 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

Pektinsaurer Baryt aus Steckrüben, gefällt mit Chlorbarium aus demselben pektins. Kali. 0,227 verbrannt und der Rückstand in Sulphat verwandelt, gaben 0,083 schwefels. Baryt, daher 0,227 Barytsalz $= 0,0545$ Baryt $+ 0,1725$ Pektinsäure, und das Atomgewicht dieser Säure $= 3028,7 \times \frac{2}{3} = 2019,2$. 0,5515, worin 0,4191 Pektinsäure, gaben 0,648 Kohlensäure und 0,188 Wasser. Es bleiben 0,0395 Kohlensäure verbunden mit den 0,1324 Baryt. Die gesammte Menge der Kohlensäure ist also $= 0,6875$. 1 At. Kohlensäure bleibt in der Verbrennungsröhre. $0,0395 : 0,648 = 1 : 16,4$; $16,4 \times \frac{2}{3} = 10,93$ oder 11. Die Menge der beim Baryt gebliebenen Kohlensäure würde also, wenn das Salz ein neutrales war, sich zur Menge der im Condensator gewogenen Säure verhalten $= 1 : 11$. Diefs giebt 12 At. Kohlenstoff in der Pektinsäure:

	Pektinsäure aus Steckrüben		
	frei.	im Kupfersalz.	im Barytsalz.
Kohlenstoff	45,661	45,405	45,359
Wasserstoff	5,364	5,200	4,984
Sauerstoff	48,975	49,395	49,657.

Der Wasserstoff wurde durch Ammoniak controlirt. 0,437 Pektinsäure aus Mohrrüben, getrocknet bei 130° C., hatten, nachdem sie eine Stunde lang in einem Strom trocknen Ammoniakgases, und darauf eine halbe Stunde lang, bei gewöhnlicher Temperatur, in einem Strom trockner atmosphärischer Luft gehalten worden, 0,015 gewonnen. Diefs giebt das Atomgewicht der Pektinsäure $= 6248 \times \frac{1}{3} = 2082,7$, abgeleitet von $\bar{P}^3 NH^3$.

In den 3,43 Ammoniak, die mit 100 Pektinsäure verbunden sind, ist die Wasserstoffmenge $= 0,598878$; diese Zahl dividirt durch 4,95, die Wasserstoffmenge in der Pektinsäure, nach der Formel, giebt 8,3. Der Wasserstoff des Ammoniaks in der doppelt-basischen Verbindung verhält sich also zum Wasserstoff der Pektinsäure $= 1 : 8,3$, was mit 16 At. Wasserstoff in der Formel übereinkommt. Bei der Temperatur des siedenden Wassers entweichen die 0,015 Ammoniak gänzlich, während von einem neuen Strom Ammoniakgases wiederum genau 0,015 Ammoniak von der Pektinsäure aufgenommen wurde. In einem Strom von Chlorwasserstoffsäure nahm die Pektinsäure nichts auf.

Pektinsäure, die bei 100° C. getrocknet worden, mit Bleioxyd und Wasser gemischt, und dann abermals bei 100° getrocknet, verlor nichts; derselbe Versuch, bei 130° wiederholt, gab dasselbe Resultat.

Aus diesen Versuchen glaube ich schliessen zu können:

1) Dafs das Pektin und die Pektinsäure nur durch den Gehalt an unorganischen Körpern verschieden sind.

2) Dafs die Pektinsäure bei 100° kein gebundenes Wasser enthält.

3) Dafs die Pektinsäure aus Aepfeln, Mohr- und Steckrüben dieselbe Zusammensetzung hat, dafs man sie aber als ein Tri-, Quadri-, Quinti-Pectat von Kalk und nicht als reine Pektinsäure betrachten darf.

4) Dafs die Pektinsäure aus $C^{12}H^{16}O^{10}$ besteht, und

4 At. Wasserstoff weniger als der Zucker ($C^{12}H^{20}O^{10}$), und 2 At. Sauerstoff mehr als die Holzfaser ($C^{12}H^{16}O^8$) enthält.

5) Dafs die Pektinsäure eine von der Natur wahrscheinlich zur Umwandlung der Holzfaser in Zucker angewandte Substanz ist, was das allgemeine Vorkommen des Pektins in Zucker liefernden Pflanzen erklärt.

Ich mufs hinzufügen, dafs die Pektinsäure schwierig zu verbrennen ist, und dafs man sie daher sehr innig mit dem Kupferoxyd mengen, oder statt dessen chromsaures Blei oder chromsaures Kali anwenden mufs, wenn man nicht Kohlenstoff in der Analyse verlieren will. Die angeführten Analysen sind auf diese drei Weisen ange-
stellt.

IV. *Ueber das Chondrin; von G. J. Mulder.*

Dieser von v. Müller ¹⁾ entdeckte Leim besitzt nicht blofs Eigenschaften, welche dem gewöhnlichen Leimstoff abgehen, sondern er hat auch eine besondere Zusammensetzung. Das von mir untersuchte Chondrin hatte ich durch Auskochen menschlicher Rippenknochen erlangt. Das Decoct wurde bis zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser aufgelöst, durch Papier filtrirt, abgedampft und mit Alkohol ausgekocht.

1,488 davon bei 130° getrocknet, wurden in concentrirter Salpetersäure aufgelöst, um den freien Schwefel zu oxydiren. Mit Chlorbarium gefällt, erhielt ich 0,199 schwefelsauren Baryt. In 100 Th. Chondrin sind also 1,85 Schwefel. — 1,198 mit Salpeter verbrannt, gaben 0,156 schwefelsauren Baryt oder 1,80 Proc. Schwefel.

Da sich jedoch auch schwefelsaure Salze im Chondrin befinden, wurde die dazu gehörige Quantität Schwefelsäure in folgender Weise bestimmt.

1) Annal. Bd. XXXVIII S. 305.

1,260 wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und wieder mit Chlorbarium gefällt; ich erhielt 0,134 schwefelsauren Baryt, so dafs in 100 Th. Chondrin 1,47 Schwefel enthalten sind. Also ist $1,85 - 1,47 = 0,38$ Schwefel, als solcher im Chondrin vorhanden.

Nachdem der Baryt aus der Flüssigkeit entfernt worden, wurde das Chondrin nach der Berthier'schen Methode auf Phosphor untersucht. Der von den 1,488 herstammenden Flüssigkeit wurden 0,439 in Salpetersäure aufgelöstes Eisen hinzugefügt und durch Ammoniak gefällt. Dieses Eisen giebt 0,62996 Oxyd. Ich erhielt 0,673, also 0,043 Phosphorsäure. In 100 Chondrin sind also 0,13 Phosphor.

Der von den 1,260 herstammenden Flüssigkeit wurden 0,435 in Salpetersäure aufgelöstes Eisen hinzugefügt, welches 0,62423 Oxyd giebt; ich erhielt 0,661, also 0,037 Phosphorsäure. In 100 Chondrin sind also 0,13 Phosphor.

Es giebt also keinen freien Phosphor im Chondrin, sondern blofs Phosphorsäure.

Frühere mit Kupferoxyd gemachte Analysen des Chondrins gaben:

Kohlenstoff.	Wasserstoff.
50,631 50,607	6,536 6,675.

Indem ich jetzt, nach dem Rath des Hrn. Berzelius, mit Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannte, erhielt ich folgende Resultate:

0,314, bei 130° getrocknet, gaben 0,020 Asche, also 6,37 Proc. — 0,626, worin 0,580 reinen Chondrins, gaben 1,048 Kohlensäure und 0,346 Wasser. In 100 Th. sind also $C = 49,96$; $H = 6,63$.

0,330 Chondrin von einem anderen Decoct gaben 0,016 oder 4,09 Proc. Asche.

I. 0,616 gaben vor dem Versuch 200,5 C.C. Stickstoff, bei 14° und $773^{\text{mm}},8$ nach demselb. 272,0 C.C. Stickst. bei $16^{\circ},25$ u. $775^{\text{mm}},5$ oder 14,57 Proc. in Gewicht.

II. 0,523 gaben vor dem Versuch 194,5 C.C. Stickstoff, bei 14°,75 und 769^{mm} nach demselb. 256,0 C.C. Stickst. bei 16° u. 770^{mm} oder 14,44 Proc. in Gewicht.

Die Zusammensetzung des Chondrins ist also, den Schwefel als 1 At. berechnet:

	Gefunden.			Berechnet.
Kohlenstoff	49,96	320	24459,84	49,93
Wasserstoff	6,63	520	3244,70	6,61
Stickstoff	14,44	80	7081,44	14,47
Sauerstoff	28,59	140	14000,00	28,58
Schwefel	0,38	1	201,17	0,41
	100,00		48987,15	100,00.

Das Chondrin giebt einen Niederschlag mit schwefelsaurem Eisenoxyd; gut ausgesüßt, enthält derselbe Sulphas biferricus und Chondrin.

0,511 solchen Salzes, bei 130° getrocknet, gaben 0,035 Eisenoxyd.

0,577 gaben, nachdem sie in verdünnter Salzsäure aufgelöst worden waren, mit Chlorbarium 0,094 schwefelsauren Baryt. In 100 Th. besteht dieser Niederschlag also aus:

Eisenoxyd	6,81	}	12,41
Schwefelsäure	5,60		
Chondrin			87,59.
			100,00.

Wenn 1 At. Chondrin mit 2 At. $\ddot{F}^2\ddot{S}^3$ verbunden ist, so ist das Atomgewicht des Chondrins $24420 \times 2 = 48840$. — Es scheint also wohl, daß der Schwefel sich als 1 At. mit 1 At. des quaternären organischen Körpers verbindet.

V. *Vorläufige Resultate der Zerlegung verschiedener thierischer Stoffe; von G. J. Mulder.*

Ich habe die Untersuchungen thierischer Stoffe, welche ich früher in den Annalen mittheilte, fortgesetzt, und bin hierin den Bemerkungen des Hrn. Berzelius vielen Dank schuldig. Bei den früheren Versuchen war der Schwefel- und Phosphorgehalt des Faser- und des Eiweißstoffes nicht beachtet. Diese Körper, vom Schwefel und Phosphor befreit, wurden analysirt, um zu bestimmen, auf welche Art diese Stoffe sich darin befinden. Endlich fand ich neue Verbindungen der organischen Stoffe mit metallischen Oxyden, die ganz frei von allen Beimischungen natürlicher Salze von Eiweiß und Faserstoff waren. — Durch diese Untersuchungen bin ich zu den folgenden Resultaten gekommen.

1) Im Eiweiß von Hühnereiern und im Faserstoff des Blutes findet sich dieselbe Quantität freien Schwefels, 0,36 und 0,38 Proc., im Serum eine doppelte, 0,74 Procent.

2) Diese drei Körper enthalten eine gleiche Quantität freien Phosphors, 0,33 Proc. Er findet sich als SPh im Faserstoff und Eiweiß von Eiern; als SPh im Blutserum.

3) Indem ich bei der Analyse eine neue Methode befolgte, welche Hr. Berzelius mir mittheilte, wobei der Schwefel ganz in der Verbrennungsröhre zurückgehalten werden, und der Phosphor keine Kohle einschließen kann, wenn derselbe bei der Verbrennung in Phosphorsäure verändert wird, ist die Differenz verschwunden, welche, nach meiner früheren Analyse, sich im Kohlengehalt zwischen Faser- und Eiweißstoff ergeben hatte. Der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt ist bei der

Wiederholung der Analysen derselbe geblieben, wie früher.

4) Eine Lösung von Faser- und Eiweißstoff in verdünnter Aetzkalilauge durch Essigsäure gefällt, hat mir einen völlig reinen organischen Stoff gegeben, frei von Schwefel und Phosphor und von allen beigemischten Säuren und Basen, die gewöhnlich darin vorhanden sind. Das Atomgewicht dieses Stoffes ergab sich hierbei $=55458$; die Zusammensetzung $=C^{400}H^{620}N^{100}O^{120}=55295,28$.

5) Pflanzeneiweiß, vom Gluten gesäubert und auf dieselbe Art vom Schwefel und Phosphor befreit, hat dieselbe Zusammensetzung.

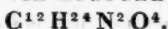
6) Auf 1 At. SPh und SPh berechnet, stimmt die Zusammensetzung des schwefel- und phosphorhaltigen Fibrins, Albumins und Serums mit der aus der Analyse hergeleiteten überein. Serum ist $SPh+C^{400}H^{620}N^{100}O^{120}$, Fibrin und Eiweiß von Eiern $SPh+C^{400}H^{620}N^{100}O^{120}$.

7) Die Salze, welche mit Fibrin, Eiweißstoff und Serum verbunden sind, machen eine genaue Bestimmung des Sättigungsvermögens dieser Stoffe unmöglich. Es ist dann eine Quantität phosphorsaurer Kalk vorhanden, wovon der Phosphorgehalt gerade gleich ist der Quantität freien Phosphors, welcher sich in dem organischen Stoffe findet, d. h. 0,36 bis 0,35 Proc. Bemerkenswerth ist die Quantität Chlornatrium, welche im Eiweißstoff von Eiern vorhanden ist, nämlich 2,40 Proc. Durch diese und andere Salze werden alle in Eiweiß-, Serum- und Fibrin-Lösungen gebildete Präcipitate, Doppelsalze oder Mischungen von Albuminaten mit Phosphaten, Sulphaten, Chlorureten.

8) Metallische Oxyde fallen sich mit Eiweiß und Fibrin, und mit den Säuren der natürlichen Salze, jedoch nicht mit den metallischen Salzen als solche. Ich habe die Versuche des Hrn. C. G. Mitscherlich wiederholt, jedoch andere Resultate erhalten. Ein Albumin Cupri giebt nicht mehr Schwefelsäure als bloßer Ei-

weissstoff, wenn man den Niederschlag gut ausgesüßt hat. Diese Schwefelsäure entsteht aus dem oxydirten Schwefel der organischen Stoffe. Man kann den Niederschlag vollkommen auswaschen. Auch der so oft untersuchte Niederschlag von Sublimat und Eiweiss ist frei von Chlor, bis auf eine geringe Quantität (0,3 bis 0,4 Proc.), welche als Calomel in dem Albuminat und Phosphat des Quecksilbers vorkommt. Dieser Calomel ist aus der Reduction des Sublimats durch den freien Phosphor des Eiweissstoffes gebildet. Phosphor mit Sublimat-solution geschüttelt, giebt Calomel. — Aller dieser Beimischungen wegen müssen also die Quantitäten Oxyde, welche früher als bloß mit Eiweissstoff verbunden erwähnt wurden, reducirt werden.

9) Bei Zersetzung von Eiweiss, Fleisch und Leim durch Kali oder Schwefelsäure erhält man dieselben Producte. Das *Leucin* von Braconnot besteht aus



Braconnot hat es nicht völlig rein gekannt. Bei 170° C. ist es ganz sublimirbar. Der Gelatina-Zucker von Braconnot besteht aus $\text{C}^8 \text{H}^{14} \text{N}^4 \text{O}^5 + 2\text{H}^2 \text{O}$. Diese 2 At. Wasser können nicht durch bloße Wärme, sondern nur durch Bleioxyd ausgetrieben werden.

VI. Ueber die Auffindung der Strontianerde; von Heinrich Rose.

Die Auffindung der Strontianerde bei qualitativen Untersuchungen hat in sofern Schwierigkeiten, als alle Fällungsmittel derselben auch die Baryterde und die Kalkerde mehr oder weniger vollständig niederschlagen. In allen Fällen steht das Verhalten der Strontianerde zu den Reagentien in der Mitte zwischen dem der Baryterde und dem der Kalkerde. Einige Reagentien, wie z. B. Schwefelsäure, Auflösungen von chromsaurem Kali,

bernsteinsaurem Ammoniak, jodsaurem Natron u. s. w., fallen am vollständigsten die Baryterde aus ihren Auflösungen, weniger vollständig die Strontianerde, und am wenigsten die Kalkerde; andere, wie z. B. Auflösungen von oxalsaurem Alkali, verhalten sich umgekehrt; sie fallen am vollständigsten die Kalkerde aus ihren Auflösungen, weniger vollständig die Strontianerde, und noch weniger vollständig die Baryterde. Es giebt ferner Reagentien, welche Strontianerde und Kalkerde nicht fallen, wohl aber Baryterde, wie z. B. Kieselfluorwasserstoffsäure; so wie auch solche, durch welchem an Baryterde und Strontianerde in ihren Auflösungen sicher von Kalkerdeauflösungen unterscheiden kann, wie die Gypsauflösung. Aber es ist kein Reagenz bekannt, welches sich gegen Baryt- und Kalkerdeauflösungen ähnlich, und verschiedenen gegen Strontianerdeauflösung verhält. Ein solches Reagenz ist indessen die Auflösung von Kaliumeiscyanür. Diese bringt nur in neutralen Baryterde- und Kalkerdeauflösungen, wenn dieselben nicht zu verdünnt sind, Fällungen hervor, die, wie Mosander und Duflos gezeigt haben ¹⁾, Verbindungen von Kaliumeiscyanür und Baryum- und Calciumeiscyanür sind. Auch selbst in verdünnten Baryterdeauflösungen erhält man durch Kaliumeiscyanür diese Doppelverbindung zwar nicht sogleich als Fällung, aber als sehr deutlich ausgebildete Krystalle, welche sich nach einiger Zeit an die Wände des Glases absetzen; Bunsen ²⁾ hat dieselben beschrieben. Strontianerdeauflösungen, selbst wenn sie concentrirt sind, werden indessen nicht durch eine Auflösung von Kaliumeiscyanür getrübt, und setzen auch nach längerer Zeit keine Krystalle ab. Es scheint, daß Kaliumeiscyanür mit dem Strontiumeiscyanür keine schwerlösliche Verbindung bildet; auch erwähnt weder Mosander in sei-

1) *Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1833, p. 199. — Neues Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. V S. 233.

2) *Poggendorff's Annalen*, Bd. XXXVI S. 415.

ner Abhandlung, noch auch Bette ¹⁾), der das reine Strontiumeisencyanür dargestellt und untersucht hat, einer solchen. — Durch dieses Verhalten kann in einigen Fällen eine neutrale Strontianerdeauflösung von einer Baryterde- und Kalkerdeauflösung, so wie auch von einer Talkerdeauflösung unterschieden werden; denn auch diese giebt mit Kaliumeisencyanür einen Niederschlag.

VII. *Ueber die zersetzende Einwirkung des Kupferoxyds auf kohlen-saures Kali bei hoher Temperatur; von R. L. Fellenberg.*

Ich unternahm die nachfolgenden Versuche, auf den Rath des Hrn. Prof. Brunner, um die Angabe von Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXX S. 19, Jahrg. 1820) zu prüfen, nach der das kohlen-saure Kali, mit Kupferoxyd geglüht (wie es bei der Analyse organischer Stoffe geschieht), ein Viertel seiner Kohlensäure verlieren sollte. Um keinen Umstand, der Licht auf diesen Punkt verbreiten konnte, zu verfehlen, wurde nicht nur reines kohlen-saures Kali, sondern auch noch Weinstein und Sauerkleesalz mit Kupferoxyd verbrannt, und diese Versuche bei sehr verschiedenen Hitzgraden, vom anfangenden Rothglühen bis zur Weissglühhitze, vorgenommen. Das Kupferoxyd war chemisch rein. Ich stellte es dar durch Lösen von Kupfer in Salpetersäure, und mehrmaliges heftiges Ausglühen des durch Krystallisation gereinigten salpetersauren Salzes. Das Oxyd wurde hierauf, zur Entfernung möglicher fremdartiger Salze, zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen wieder heftig ausgeglüht.

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXII S. 148. (Ann. Bd. XXXXII S. 143.)

A. Versuche mit kohlenisaurem Kali.

Dieses war rein und neutral, und durch Glühen von gereinigtem Weinstein dargestellt worden. Vor dem Versuche wurde es jedesmal geglüht und in einem verschlossenen Gefäße abgewogen. Dasselbe geschah mit dem Kupferoxyd. Ich stellte vier Versuche an, und machte sie so, indem ich das kohlenisaure Kali heifs mit dem Kupferoxyd in einem Platintiegel mischte, nach dem Erkalten unter einer Glocke neben Schwefelsäure schnell tarirte, und dann bei heller Rothglühhitze eine halbe Stunde lang glühte. Der hierauf unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkaltete Tiegel wurde schnell auf einer empfindlichen Waage gewogen und der Gewichtsverlust bestimmt. Folgendes sind nun die erhaltenen Resultate:

	Totalgewicht.	Gew. nach d. Glühen.	Verlust.
1. { Kupferoxyd 5,539 Grm. { kohlens. Kali 0,746 - }	6,285 Grm.	6,282 Grm.	0,003 Grm.
2. { Kupferoxyd 5,480 Grm. { kohlens. Kali 0,644 - }	6,124 -	6,114 -	0,010 -
3. { Kupferoxyd 4,815 Grm. { kohlens. Kali 0,575 - }	5,390 -	5,390 -	0,000 -
4. { Kupferoxyd 7,041 Grm. { kohlens. Kali 0,632 - }	7,673 -	7,670 -	0,003 -

Bei diesen Versuchen war also der Gewichtsverlust so gering, dafs er nur der Feuchtigkeit, die noch im Kupferoxyd oder im kohlenisauren Kali seyn konnte, zugeschrieben werden kann. Das kohlenisaure Kali der Versuche No. 2 und 3 wurden im Wasser aufgelöst, das Kupferoxyd genau ausgesüfst und die Lösungen mit Kalkwasser gefällt. Die erhaltenen Mengen kohlenisauren Kalks waren für No. 2 0,471 Grm.

und für No. 3 0,421 -

Nach der Theorie entsprechen aber 100 Th. kohlenisauren Kalis 73 Th. kohlenisauren Kalks, also hätte:

No.

No. 2 0,470 Grm.
und No. 3 0,419 -

kohlensauen Kalk geben sollen, was mit den erhaltenen Zahlen fast ganz genau zusammentrifft.

B. Versuche mit Weinstein.

Der angewandte Weinstein war gereinigter Cremor tartari. Alles Material zu den folgenden Versuchen war bei 100° C. getrocknet und in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt. Um zu bestimmen, wie viel kohlensauen Kalks eine gewisse Menge des abgewogenen Salzes entspreche, wurden 4,358 Grm. dieses Salzes in einem Platintiegel verbrannt, die Kohle mit dem Salzurückstand heftig ausgeglüht, und nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und mit Chlorcalcium gefällt. Der erhaltene geglühte kohlensaure Kalk wog 1,165 Grm., was auf 100 Th. Weinstein 26,73 Th. kohlensauen Kalk bringt. — Bei den Verbrennungsversuchen mischte ich eine genau abgewogene Menge Weinstein mit Kupferoxyd in einem Platintiegel, und glühte nun stark das Gemenge. Nach dem Erkalten zog ich die Masse mit Wasser aus, fällte die Lösung mit Kalkwasser, und bestimmte das Gewicht des kohlensauen Kalks. So erhielt ich in zwei Versuchen:

	Gefunden.	Berechnet.
1) 3,009 Grm. Weinst. gab.	0,812 Grm.	statt 0,8043 Grm. kohlens. Kalk
2) 3,379 - - -	0,9047 - - -	0,9021 - - -

Den geringen Ueberschufs, den ich erhielt, kann ich nur der unvermeidlichen Absorption von Kohlensäure, durch das Kalkwasser, während des Filtrirens und Auswaschens des Niederschlages ableiten. Nach diesen Versuchen verbrennt also das Kupferoxyd die Kalisalze zu neutralem kohlensauen Kali.

C. Versuche mit Sauerkleesalz.

Dieses Salz wurde lufttrocken angewandt, und im Uebrigen behandelt wie das vorhergehende. Um auch hier zu bestimmen, wie viel kohlen-sauren Kalks eine gegebene Menge dieses Salzes entspreche, wurden zwei Versuche gemacht, indem ich abgewogene Mengen dieses Salzes im Platintiegel verbrannte, das Gewicht des erhaltenen kohlen-sauren Kalis bestimmte, dieses im Wasser löste und mit Kalkwasser fällte, und den erhaltenen kohlen-sauren Kalk wog.

- | | |
|----------------------------------|---------------------------|
| 1) 2,00 Grm. Sauerkleesalz lief. | 0,557 Grm. kohlen-s. Kali |
| 2) 2,00 - - - - - | 0,556 - - - - - |

Die erhaltenen 1,113 Grm. kohlen-s. Kali

aber gaben 0,815 Grm. kohlen-sauren Kalks, statt dafs sie nach der Berechnung 0,8125 Grm. hätten geben sollen.

Danach entsprechen also 100 Theilen Sauerkleesalz 20,3125 Th. kohlen-sauren Kalks. Als nun dieses bestimmt war, so wurden drei Verbrennungsversuche mit Kupferoxyd angestellt. Die geglühte Masse wurde ausgezogen und die Lösung mit Chlorcalcium, das vollkommen rein und neutral war, ausgefällt. Ich erhielt folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
1) 4,054 Grm. Sauerklees. gab.	0,823 Grm. statt	0,8233 Grm. kohls. Kalk
2) 3,924 - - - - -	0,798 - - - - -	0,798 - - - - -
3) 3,382 - - - - -	0,687 - - - - -	0,6859 - - - - -

Auch bei diesen Versuchen wurde, trotz der angewandten starken Rothglühhitze, keine Kohlensäure aus dem kohlen-sauren Kali ausgetrieben.

Endlich stellte ich noch einen anderen Versuch an, der bestimmt war, die Entwicklung von Kohlensäure, von der Berzelius am genannten Orte (Schweigger, Bd. XXX S. 19) redet, zu constatiren. Ich mengte genau Kupferoxyd mit reinem kohlen-sauren Kali, trug das

Gemenge in ein $\frac{1}{2}$ Zoll weites Probirröhrchen, das an einem Ende zugeschmolzen war, und steckte in das andere Ende durch einen durchbohrten Kork eine heberförmig gekrümmte Gasleitungsröhre, deren senkrechter Schenkel in eine Flasche ging, die mit einem Drittel seines Volumens Wasser verdünntes Kalkwasser enthielt. Die Röhre, in der das Gemenge war, wurde über einer Argand'schen Weingeistflamme bis zum starken Glühen und anfangenden Schmelzen erhitzt; es entwickelte sich wohl Gas in Menge, das aus den Röhren und aus dem Gemenge kam, aber keine Spur von Kohlensäure, keine Spur irgend eines Niederschlages oder einer Trübung des Kalkwassers war zu merken. Die Flüssigkeit blieb so klar wie zuvor, und bewies, *dafs beim Glühen von kohlen-saurem Kali mit Kupferoxyd keine Kohlensäure aus dem ersteren ausgetrieben wird.* Dieser Versuch wurde ein zweites Mal angestellt, und gab genau das gleiche Resultat.

Mit Hrn. Prof. Brunner's Erlaubniß führe ich nur noch einen von diesem genauen Chemiker angestellten Versuch an, der die von mir erhaltenen Resultate vollkommen bestätigt: 12,423 Grm. reines, wohl ausgeglüh-tes Kupferoxyd, dessen Gewicht bestimmt wurde, nachdem es bei zwei successiven Glühungen das gleiche Gewicht erzeugte, wurde mit 4,236 Grm. geglühten, reinen kohlen-sauren Kalis gemischt, und nachdem das Totalgewicht zu 16,659 Grm. bestimmt worden war, einer strengen Rothglühhitze ausgesetzt, neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke erkalten gelassen, und hierauf schnell gewogen. Das Gemenge wog nun noch 16,608 Grm., was also einen Gewichtsverlust von 0,051 Grm. ergiebt, der nur $\frac{1}{3}$ Proc. des Totalgewichts ausmacht, und also von Zufälligkeiten herrühren kann, und zu gleicher Zeit beweist, dafs die oben angeführten Versuche richtig sind.

Aus allen diesen Versuchen glaube ich nun auch schliessen zu dürfen:

1) Dafs das Kupferoxyd beim Glühen keine Kohlensäure aus dem neutralen, reinen, kohlensauren Kali auszutreiben vermag.

2) Dafs, beim Verbrennen organischer, stickstofffreier Kalisalze mit Kupferoxyd, nur reines, neutrales, kohlensaures Kali gebildet wird, welches seinen ganzen Kohlensäuregehalt behält, und ihn auch durch das stärkste Glühen nicht verliert.

3) Dafs, bei den Analysen organischer Kalisalze, das zurückbleibende Salz als neutral, und nicht, wie man bis jetzt annahm, nur zu drei Viertel mit Kohlensäure gesättigt, berechnet werden mufs.

Zusatz. Am mehrgenannten Orte sagt Berzelius: *»sobald die Masse glühend wurde, fing Kohlensäure sich zu entwickeln an, und diese Entwicklung dauerte sehr lange fort.«* Diese Gasentwicklung läfst sich nur erklären, wenn man eine der zwei folgenden Hypothesen annimmt:

1) Das angewandte kohlensaure Kali konnte doppelt-kohlensaures Kali enthalten, das durch das Glühen neutral ward; und 2) das durch Glühen von salpetersaurem Salz gebildete Kupferoxyd konnte unvollständig geglüht worden seyn, und also noch, wie Dumas im Bd. V v. Engelhart's Uebersetzung, §. 2904 S. 7, angiebt, ein basisches Salz enthalten, das, bei stärkerer Hitze zersetzt, leicht auf das kohlensaure Kali einwirken und einen Theil seiner Kohlensäure austreiben konnte. — Ohne eine dieser Hypothesen anzunehmen, läfst sich gar nicht die Entwicklung von Kohlensäure im obengenannten Versuche (Schweigger, Bd. XXX S. 19) erklären.

VIII. *Ueber die Zersetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxys beim Kochen seiner Auflösung; von Th. Scheerer,*

Hüttenmeister an Modums Blaufarbenwerk in Norwegen.

Eine concentrirte Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd kann bis zum Kochpunkt erhitzt werden, ohne dafs sie sich trübt. Löst man jedoch 1 Th. dieses Salzes in 40 Th. Wasser auf, so zeigen sich, bei längerem Kochen, schon Spuren von einer Trübung, welche bis zur Bildung eines bedeutenden Niederschlags zunehmen, je mehr die Auflösung verdünnt wird. Um die Natur und Bildungsweise dieses Niederschlags zu untersuchen, wurden folgende Versuche angestellt.

1) 3 Grm. neutrales schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 300 Th. Wasser (also im Verhältnifs von 1 : 100) gelöst und in einem Kolben erhitzt. Bei 76° R. zeigten sich die ersten Spuren der Trübung. Das Gewicht des sämmtlichen, durch Kochen erhaltenen Niederschlags betrug 0,496 Grm. Die Analyse desselben ergab in 100 Theilen:

74,32	Eisenoxyd
12,90	Schwefelsäure
12,78	Wasser
<hr/>	
100,00.	

Das Wasser wurde hierbei aus dem Verlust bestimmt.

2) 3 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 600 Grm. Wasser (also 1 : 200) gelöst und zum Kochen erhitzt. Bei 56° begann die Flüssigkeit sich zu trüben. Das Gewicht des sämmtlichen Niederschlags betrug 0,887 Grm., und die Analyse desselben ergab:

74,70 Eisenoxyd
12,57 Schwefelsäure
12,70 Wasser

99,57.

Das Wasser wurde durch vorheriges Erhitzen des Niederschlags bestimmt.

3) 1,5 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 600 Grm. Wasser (also 1 : 400) gelöst. Der durch Kochen erhaltene Niederschlag wog 0,595 Grm. Nach der Analyse bestand derselbe in 100 Th. aus:

74,33 Eisenoxyd
12,79 Schwefelsäure
12,88 Wasser

100,00.

Das Wasser ward durch den Verlust bestimmt.

4) 0,75 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden mit 600 Grm. Wasser vermischt (also 1 : 800). Bei 40° trübte sich die Flüssigkeit. Der erhaltene Niederschlag wog 0,320 Grm.

5) 0,6 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 600 Grm. Wasser (also 1 : 1000) aufgelöst. Bei 38° zeigte sich die Trübung, und es wurden 0,290 Grm. Niederschlag erhalten.

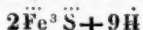
6) 0,08 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 800 Grm. Wasser (also 1 : 10,000) aufgelöst. Schon bei der Temperatur von 14°, welche das Wasser hatte, trübte sich die Flüssigkeit. Nach dem Kochen konnte in der vom Niederschlage abfiltrirten, verdünnten Flüssigkeit weder durch Ammoniak, noch durch Galläpfeltinktur eine Spur von Eisen entdeckt werden.

Aus diesen sechs Versuchen geht also hervor, daß sich beim Erhitzen der Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds, je nach der größeren Verdünnung, ein basisches Salz in minderer oder größerer Menge ab-

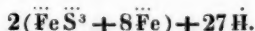
setzt, und dafs sich die Flüssigkeit um so eher trübt, je gröfser die Verdünnung ist. Dieses basische Salz ist, nach den angeführten drei Analysen, als aus 6 Atomen Eisenoxyd, 2 Atomen Schwefelsäure und 9 Atomen Wasser zusammengesetzt zu betrachten. Nach diesem Atomenverhältnifs berechnet, müfste die Zusammensetzung seyn:

74,46	Eisenoxyd
12,71	Schwefelsäure
12,83	Wasser
100,00.	

Die Formel für dieses basische Salz würde hiernach:



oder:



Nach der Nomenclatur von Berzelius ist also dieses Salz: achtfach-basisch schwefelsaures Eisenoxyd zu benennen. Der Sauerstoff des Wassers ist darin halb so grofs als der des Oxyds, ganz analog dem fünffach-basisch schwefelsauren Eisenoxyd, welches gebildet wird, wenn sich eine Eisenvitriol-Auflösung an der Luft oxydirt.

Bei 80° R. getrocknet, bildet dieses Salz ein leichtes, dunkel oraniengelbes Pulver. Die Farbe desselben ist jedoch desto lichter, je verdünnter die Auflösung war, aus der es sich niederschlug, und je weniger die Auflösung gekocht wurde. Es ist in Wasser völlig unlöslich; Säuren lösen es dagegen ziemlich leicht. Bei einer Temperatur, welche noch nicht die Dunkelrothglühhitze erreicht, verliert es sein Wasser und verwandelt sich in ein dunkelbraunes Pulver. In der Glühhitze verliert es die Schwefelsäure und läfst Eisenoxyd zurück.

Aus der Menge des bei den verschiedenen Verdünnungen gefällten basischen Salzes kann man berechnen, wie viel von dem aufgelösten neutralen schwefelsauren

Eisenoxyd zersetzt, oder mit anderen Worten, der wievielte Theil des Eisenoxyds gefällt worden ist. Man erhält hierbei folgendes Resultat:

	Gefällt:	Anfang d. Trübung bei:
100fache Verdünnung	0,309	76°
200 - - -	0,558	56
400 - - -	0,749	47
800 - - -	0,806	40
1000 - - -	0,912	38

Diese Zahlen können jedoch aus folgenden Gründen auf keine große Genauigkeit Anspruch machen.

1) Weil während der Erhitzung der Auflösung bis zum Kochen mehr oder weniger Wasser verdunstet, und dadurch das Verdünnungsverhältniß gestört wird.

2) Weil das Wasser, welches sich im oberen Theile des Kolbens condensirt, herunterläuft und stellenweis eine augenblickliche größere Verdünnung verursacht, die eine vermehrte Menge des Niederschlags zur Folge hat. Je länger man daher kocht, je mehr basisches Salz bildet sich, wenn sich die Flüssigkeit in einem Kolben befindet. Ist sie in einem offenen Gefäße, so ist der Verlust des verdunstenden Wassers allzu bedeutend.

3) Weil der Kochpunkt erhöht wird, je mehr die Flüssigkeit Eisensalz aufgelöst enthält.

Bei mehrfach angestellten Versuchen mit Auflösungen von derselben Verdünnung habe ich daher abweichende Resultate erhalten. Das Maximum der Abweichung betrug 0,051 Grm., welches, im Verhältniß zur ausgefällten Quantität des basischen Salzes, genug ist, um die Genauigkeit zu zerstören. Es ist daher nicht möglich, mit Sicherheit ein Gesetz über die Bildung des achtfach-basisch schwefelsauren Eisenoxyds aufzustellen, obgleich es gewiß ist, daß seine Quantitäten bei den verschiedenen Verdünnungen nach einer algebraischen Reihe abnehmen müssen. Jedoch entfernt man sich ge-

wifs nicht allzu weit von der Wahrheit, wenn man annimmt, dafs sich bei 200- und mehr-fachen Verdünnungen die gefällten Quantitäten wie die Verdünnungen, die aufgelöst bleibenden Mengen des Eisenoxyds also umgekehrt wie dieselben verhalten. In der That bleibt ziemlich nahe aufgelöst:

bei 200facher Verdünnung $\frac{1}{2}$ des Eisenoxyds

- 400	-	-	$\frac{1}{4}$	-	-
- 800	-	-	$\frac{1}{8}$	-	-
- 1000	-	-	$\frac{1}{10}$	-	-

Dagegen paßt es nicht in diese Reihe, dafs bei 100-facher Verdünnung etwa $\frac{2}{3}$ des Eisenoxyds gelöst bleiben. Das aufgestellte Gesetz ist also nur etwa für die mittleren Glieder derselben annähernd.

Wenn man eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit einer Auflösung von neutralem schwefelsauren Kali vermischt und erhitzt, so erhält man ebenfalls achtfach-basisch schwefelsaures Eisenoxyd, ohne dafs ein Theil des Kalis in die Verbindung eingeht. Nur vermehrt sich die Menge des Niederschlags wegen des erhöhten Kochpunktes.

In einer früheren Abhandlung habe ich eine Methode angegeben, um das Eisenoxyd auf eine leichte und sichere Weise vom Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Manganoxydul zu trennen, welche darin besteht, dafs man die Auflösung dieser Oxyde in Schwefelsäure mit kaustischem Kali vorsichtig dem Sättigungspunkte nahe bringt, alsdann die Flüssigkeit verdünnt und kocht. Durch dieses Kochen wird die bei weitem grösste Quantität des noch aufgelöst gewesenen schwefelsauren Eisenoxyds als das eben beschriebene basische Salz ausgefällt. Es könnten jedoch noch Zweifel wegen der immer noch zurückbleibenden Menge des Eisenoxyds bleiben. Wie höchst unbedeutend dieselbe ist, ergibt folgende Betrachtung:

Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds reagirt noch bei 20,000facher Verdünnung deutlich sauer

auf ein blaues Lackmuspapier, besonders wenn man dasselbe darin hin und her bewegt. Ich nehme aber an, die Sättigung gelänge nur, bis das noch aufgelöste Salz in 10,000facher Verdünnung vorhanden war, was bei einiger Genauigkeit und Uebung durchaus nicht schwer ist. Die Flüssigkeit wird hierauf mit der doppelten Menge Wassers verdünnt, die Verdünnung also 30,000fach. Beim Kochen dieser Flüssigkeit würde also, nach dem oben aufgestellten Gesetze, nur $\frac{1}{300}$ des vor dem Kochen aufgelöst gewesenen Eisenoxyds nach dem Kochen aufgelöst seyn. Da aber dieses Gesetz in seinen Extremen abweichend von der Wahrheit ist, so soll, anstatt $\frac{1}{300}$, nur $\frac{1}{100}$ angenommen werden, was bestimmt nicht zu viel ist, da schon bei 1000facher Verdünnung beweislich nur $\frac{1}{100}$ aufgelöst bleibt. Wären also nach der Sättigung in der Flüssigkeit 100 Grm. Wasser gewesen, so war, bei der angenommenen 10,000fachen Verdünnung, 0,01 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd darin aufgelöst. Durch die Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser, und durch darauf folgendes Kochen bleibt also nur $0,01 \times 0,02 = 0,0002$ schwefelsaures Eisenoxyd aufgelöst, in welchen nur 0,00008 Grm. Eisenoxyd enthalten sind. Diefs ist eine Quantität, welche jeder Entdeckung entgeht.

Da aber, bei einer gewissen Concentration, die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds keinen Niederschlag giebt, ist es wahrscheinlich, daß auch bei einer gewissen Verdünnung derselben *sämmtliches* Eisenoxyd gefällt werde. Und diese Verdünnung braucht vielleicht nicht einmal 30,000fach zu seyn.

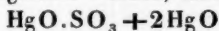
IX. Vorläufige Berichte über verschiedene chemische Untersuchungen von R. Kane.

(Aus den *Proceedings of the Royal Irish Academy*, mit einigen Berichtigungen vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

- 1) Ueber die schwefelsauren und salpetersauren Quecksilbersalze, besonders die basischen, mit Ammoniak gebildeten.

In einem früheren Aufsatz hat Dr. K. gezeigt, daß durch Einwirkung von Ammoniak auf die Quecksilberchloride Verbindungen gebildet werden, welche das Radical N_2H_4 (Amidogen) ¹⁾ enthalten; der Zweck des gegenwärtigen Aufsatzes ist die Function des ammoniakalischen Elements in den Sauerstoffsalzen dieses Metalles näher zu entwickeln. Wegen der Abweichungen in den Resultaten früherer Chemiker über die gewöhnlichen basischen Quecksilbersalze wurde es zuvörderst nothwendig, dieselben abermals zu untersuchen, um gewisse Punkte, auf welche die Constitution der ammoniakhaltigen Körper bezogen werden möchte, festzustellen.

Unter den vielen Formeln, welche für das *Turpethum minerale* aufgestellt wurden, fand K. die



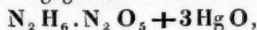
als richtig. Es giebt kein anderes Subsulphat; nur das reine Turpethum, keine andere Substanz, wie auch bereitet, besitzt diese Zusammensetzung. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Persulphat oder auf das Turpethum entsteht ein weißes Pulver, welches, sehr sorgfältig analysirt, die Formel $HgO \cdot SO_3 + 2HgO + Hg \cdot N_2H_4$ lieferte. Daß das vierte Atom Quecksilber nicht als Oxyd in diesem Körper enthalten sey, wurde vollständig erwiesen.

- 1) Sollte es nicht zweckmäfsig seyn, den Körper N_2H_4 *Ammon* zu nennen, und seine Verbindungen *Ammonide* und *Ammonüre*?

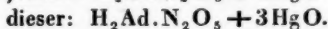
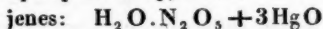
P.

Krystallisirtes *salpetersaures Quecksilberoxyd* wurde $= \text{N}_2 \text{O}_5 + 2\text{HgO} + 2\text{H}_2 \text{O}$ gefunden, wie Mitscherlich jun. angegeben hat. K. zeigte indess, dafs es zwei *basische salpetersaure Oxydsalze* giebt, von denen eines gelb und das andere ziegelfarben ist. Das erste ist den basischen Nitraten von Kupfer und Wismuth analog zusammengesetzt, nämlich $= \text{H}_2 \text{O} \cdot \text{N}_2 \text{O}_5 + 3\text{HgO}$; das zweite ist er geneigt als $= \text{N}_2 \text{O}_5 + 6\text{HgO}$ zu betrachten, wiewohl er es ungemein schwer fand, zu entscheiden, ob es keine Spur Wasser enthalte.

Bekanntlich sind für die Zusammensetzung des weissen Präcipitats, welches Ammoniak mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt, widersprechende Resultate von Mitscherlich jun. und Soubeiran erhalten. Diese Widersprüche wurden durch die Entdeckung gehoben, dafs bei dieser Reaction wenigstens zwei, wenn nicht drei Präcipitate von fast gleicher Farbe und Beschaffenheit, aber sehr verschiedener Zusammensetzung gebildet werden. Sind die Lösungen kalt und ist das Ammoniak nicht im Ueberschufs, so hat das Präcipitat die von Mitscherlich jun. angegebene Zusammensetzung

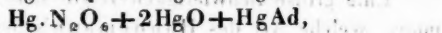
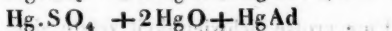
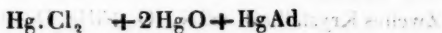


wird aber die Flüssigkeit erwärmt, so entspricht es der Formel $= \text{HgO} \cdot \text{N}_2 \text{O}_5 + 2\text{HgO} + \text{HgN}_2 \text{H}_4$. Die letztere Substanz ist offenbar die von Soubeiran analysirte, denn er fand 1 At. Säure, 1 At. Ammoniak und 4 At. Quecksilber, ein ganz richtiges Verhältnifs. Zugleich ist ersichtlich, dafs der erstere Körper dem gelben basischen Nitrat entspricht, indem das Wasserstoffoxyd durch Wasserstoffamid ersetzt ist; denn setzt man $\text{N}_2 \text{H}_6 = \text{N}_2 \text{H}_4 \cdot \text{H}_2 = \text{AdH}_2$, so ist

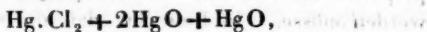


Diese Ansicht wird merkwürdig durch die Thatsache unterstützt, dafs wenn man eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak in das gelbe basische Nitrat schüt-

tet, das weiße Pulver entsteht, während Salpetersäure frei wird. Ein anderer merkwürdiger Fall von Verbindung zeigt sich, wenn man das durch Kochen des weißen Präcipitats gebildete Pulver mit zwei von den in diesem Aufsatz beschriebenen vergleicht. So giebt es denn:

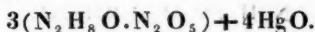


wozu noch das Oxychlorid:

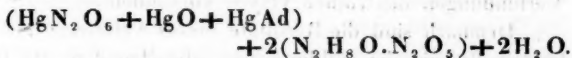


hinzugefügt werden mag.

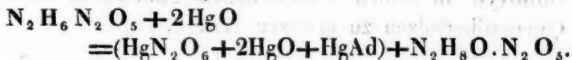
Wenn das weiße *Ammoniak-Subnitrat* mit einer Lösung von Ammoniak gekocht wird, so löst es sich, und eine krystallinische Substanz von sehr interessanter Natur wird niedergeschlagen. Gemäfs der Analyse ist deren Formel:



Allein die Umstände, unter denen sie gebildet wird, zeigen, dafs ihre rationale Formel vielmehr ist:

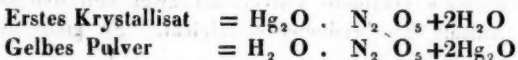


Schon Mitscherlich jun. hat eine Verbindung ähnlicher Natur erhalten, nämlich:



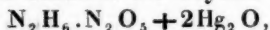
Von den Nitraten zu dem Quecksilberoxydul übergehend, hat K. die Analyse G. Mitscherlich's der beiden krystallisirten Protonitraten bestätigt. Er zeigt dabei, dafs es ein Oxydulsubnitrat von bestimmter Zusammensetzung giebt, d. h. das von Grouvelle analysirte gelbe Pulver. K. findet, dafs dieses Pulver immer 1 At. Wasser enthält, und seine Formel $\text{H}_2\text{O.N}_2\text{O}_5 + 2 \text{Hg}_2\text{O}$ ist, und dafs die von einigen Chemikern beschriebenen grauen Subnitate nichts als unreine Ge-

menge von Oxydul und diesem gelben Pulver sind. K. betrachtet die Nitrate von Quecksilberoxydul in folgender Beziehung:



Zweites Krystallisat. $= 2\text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{Hg}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$. Doppels.

Eine große Schwierigkeit zeigte sich in der Bestimmung, welche Art des Hahnemann'schen Quecksilberpräparats als rein und zur Analyse geeignet angesehen werden müsse. In Betracht, daß die wichtigsten Fehlerquellen den Quecksilbergehalt zu hoch zu machen streben, leitet Dr. K. seine Formel von der niedrigsten Zahl ab, die er bei der Analyse bekam, und diese Zahl wurde immer von den schwärzesten und reinst aussehenden Portionen erhalten. Deshalb findet er für das ammoniakalische Subnitrat des Oxyduls die Formel:



welche zu dem wasserhaltigen Subnitrat in einer ähnlichen Beziehung steht, als zwischen den entsprechenden Verbindungen des rothen Oxyds vorhanden ist.

Demnach sind die Resultate dieses Aufsatzes: 1) Erhöhter Beweis der Bildung von Metallamiden, 2) Beweis, daß Ammoniak, als Wasserstoffamid, das Wasserstoffoxyd in seinen verschiedenen Functionen in den Quecksilbersalzen zu ersetzen vermag.

2) Ueber die Theorie der Ammoniakverbindungen.

In diesem Aufsatz berührt der Verfasser zunächst die verschiedenen Hypothesen, welche von Zeit zu Zeit zur Erklärung der Natur der vom Ammoniak gebildeten Verbindungen aufgestellt sind; besonders verweist er auf die merkwürdige von E. Mitscherlich entdeckte Thatsache der Isomorphie von $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit KO , und auf den von Dumas aus den Eigenschaften des Oxamids hergeleiteten Satz, daß N_2H_6 durch Verlust von 2 At. Wasserstoff einen Körper bildet, der den einfa-

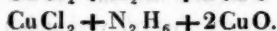
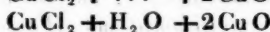
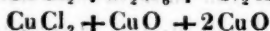
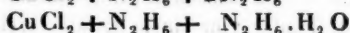
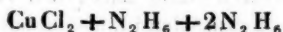
chen Substanzen von der Chlorgruppe sehr ähnlich ist, und sie in Verbindungen zu ersetzen vermag.

In der von Dr. Kane vorgeschlagenen Theorie ist als Grundsatz angenommen, daß das Ammoniak, $N_2 H_6$, als eine Verbindung von $N_2 H_4$ und Wasserstoff, d. h. als ein *Wasserstoffamid* betrachtet werden müsse. Der außerhalb des Radicals befindliche Wasserstoff dieses Körpers kann durch verschiedene Metalle, oder durch Radicale organischen Ursprungs ersetzt werden; daher das Amid von Kalium, Benzoyl u. s. w. Diese Amide, welche den Chloriden merkwürdig ähneln, können sich mit Chloriden oder Oxyden von denselben oder anderen Metallen verbinden, und so haben wir den allgemeinen Satz: daß die große Masse der Ammoniakverbindungen, ihrer wahren Natur nach, den verwickelten Metallverbindungen beizuzählen ist, indem darin ein Amid von Wasserstoff oder von einem Metall vereinigt ist mit einem Chlorid, Oxyd u. s. w. von Wasserstoff oder einem Metall.

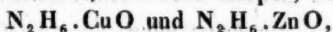
So wird der *Salmiak* in dieser Theorie als eine Verbindung von *Wasserstoffchlorid* mit *Wasserstoffamid* betrachtet, und *Wasserstoffoxyd*, verbunden mit *Wasserstoffamid*, bildet die Base der gewöhnlichen *Ammoniaksalze*. In gleicher Weise bildet *Quecksilberchlorid*, verbunden mit *Quecksilberamid*, das *weiße Präcipitat*; und *Calomel*, vereinigt mit dem entsprechenden *Quecksilberamid* bildet das schwarze Pulver, welches K. in einem früheren Aufsatz (Annal. Bd. XXXII S. 367) beschrieben hat. Eben so läßt sich eine große Reihe von Salzen darstellen, welche *Kupfer-*, *Nickel-* oder *Zinkoxyd* enthalten, das das Wasserstoffoxyd in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen ersetzt. Da ferner das Wasserstoffamid das Wasserstoffoxyd in allen seinen Functionen ersetzen, und von ihm ersetzt werden kann, so entsteht daraus eine Klasse basischer Salze, in welcher Wasserstoffoxyd durch Ammoniak ersetzt ist, oder in denen

die hyperbasischen Aequivalente von Oxyd ersetzt sind durch Amide, oder theils durch Amide und theils durch Oxyde von demselben Metall oder von Wasserstoff.

Zu dieser Klasse rechnet Dr. Kane den größten Theil der Verbindungen, welche die Chloride verschiedener Körper durch Absorption von Ammoniakgas bilden; z. B. Phosphorchlorid und Wasserstoffamid, Zinnchlorid und Wasserstoffamid. Für diese Körper giebt der Verfasser an, daß ein Theil des Ammoniaks im Allgemeinen stärker als der andere zurückgehalten werde, und diese Thatsache betrachtet er als das Resultat einer Ungleichheit in der Function der verschiedenen Theile, ähnlich dem, was Graham schon für das Wasser erwiesen hat. Beispiele von solchen Ersetzungen sind folgende:

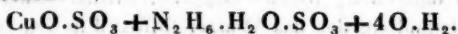


Da die Verbindung $\text{N}_2 \text{H}_6 \cdot \text{H}_2 \text{O}$ das Kali ersetzt, so glaubt der Verfasser, daß auch Körper, wie



dasselbe thun werden, und er bekennt sich zu der Ansicht Graham's, daß gewisse Verbindungen dieser Art den gewöhnlichen Doppelsalzen entsprechen; so würde:

$\text{Cu O} \cdot \text{SO}_3 + \text{N}_2 \text{H}_6 \cdot \text{Cu O} \cdot \text{SO}_3 + 4 \text{N}_2 \text{H}_4 \cdot \text{H}_2$
entsprechen:



Bei Verfolgung dieser und der schon beschriebenen Ansichten wird es nöthig, auch die sogenannten *zusammengesetzten Radicale* in einer neuen Weise zu betrachten.

Nimmt

Nimmt man als bewiesen an, daß KO durch $N_2H_6 \cdot H_2O$, und KCl_2 durch $N_2H_6 \cdot H_2Cl_2$ ersetzt werden kann, so wird K durch N_2H_8 ersetzt; allein N_2H_8 ist $N_2H_4 + H_2 + H_2$, d. h. ein Wasserstoff-Subamid, welches gewissen Suboxyden und Subchloriden beizuzählen ist. Es kann vielleicht isolirt werden, doch alles, was der Verfasser behauptet, ist: daß $N_2H_6 + H_2Cl_2$ als $K \cdot Cl_2$ wirkt. Er hält es für unmöglich, nicht auch $N_2H_6 + CuCl_2$ und $N_2H_6 + ZnCl_2$ denselben Rang zu ertheilen, und daraus entspringt der Uebergang zu $HgN_2H_4 + HgCl_2$ und ähnlichen Verbindungen. Er meint, daß wir, beim gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse, den Körpern N_2H_6Cu oder $HgN_2H_4 \cdot Hg$ nicht den Namen: zusammengesetzte Radicale oder andere eigenthümliche Namen, ertheilen können, und während er die Beibehaltung des Worts *Ammonium* für zweckmäßig erachtet, und vermuthet, daß die damit bezeichnete Substanz einst isolirt dargestellt, und dann einem Suboxyde, nicht einem Metalle ähnlich gefunden werde, betrachtet er das Ammoniumoxyd als ein Sauerstoffamid von Wasserstoff (*oxamide of hydrogen*), und den Salmiak als ein Chloramid von Wasserstoff, ähnlich wie das weiße Präcipitat ein Chloramid von Quecksilber ist, u. s. w.

Bei Entwicklung der aus des Verfassers Untersuchungen entspringenden Theorie von den zusammengesetzten Radicalen ergeben sich zwei Folgerungen, nämlich: erstens, daß, da das Amid das Wasserstoffoxyd ersetzt, die Körper $H_2O \cdot SO_3 + H_2O$ und $CuO \cdot SO_3 + H_2O$ den Körpern $H_2O \cdot SO_3 + N_2H_6$ und $CuO \cdot SO_3 + N_2H_6$ sich werden anreihen lassen, und daß daher das von Graham ¹⁾ *salinisch* genannte Wasser mit dem Metalloxyde eine zusammengesetzte Base bildet, auf welche die Theorie eben so angewandt werden muß. Zweitens zeigt die weitere Ausdehnung der Untersuchung die

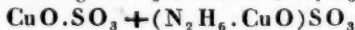
1) Annalen, Bd. XXXVIII S. 123.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXIV.

Schwierigkeiten, eine Linie zu ziehen zwischen diesen und den eigentlichen basischen Salzen, von welchen Dr. K. eine große Anzahl untersucht hat, um Beweise für diese Punkte zu erhalten. Das Resultat war, daß dergleichen basische Salze nach demselben Typus zusammengesetzt sind, als die neutralen Salze derselben Familie, indem das Wasser durch ein Metalloxyd ersetzt ist, und in vielen Fällen das Metalloxyd ebenfalls durch verbundenes Wasser hydratirt wird. Ferner, daß die Oxydatome nicht alle mit derselben Kraft gebunden sind, und daß es, wenn wir dem Ammonium den Namen eines zusammengesetzten Radicales zugestehen, es sehr schwierig werde, den basischen Salzen, als Klasse, die Stellung oder den Titel von Neutralsalzen zusammengesetzter Basen von nahe ähnlicher Natur zu verweigern.

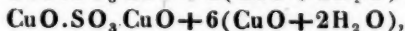
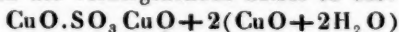
3) Ueber die ammoniakalischen und andern basischen Verbindungen der Kupfer- und der Silberfamilie.

Nach Bestätigung der Berzelius'schen Formel für das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak $\text{CuSO}_3 + 2\text{N}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, bemerkt der Verfasser, daß gemäß den Umständen bei der Bildung dieser Verbindung die wahre Formel derselben $= (\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3) + \text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{CuO}$ seyn müsse, daß die Verbindung durch Hitze $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verliere und $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{CuO} + \text{SO}_3$ hinterlasse, daß bei noch stärkerer Erhitzung $2\text{SO}_3 + 2\text{CuO} + \text{N}_2\text{H}_6$ oder

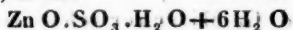


übrig bleibe, und endlich, daß durch Wasser das gewöhnliche basische Sulphat $= \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{CuO} + 4\text{H}_2\text{O}$ gebildet werde.

Ferner beschreibt er ein neues basisches Sulphat als $\text{SO}_3 + 8\text{CuO} + 12\text{H}_2\text{O}$, drückt die Zusammensetzung dieses und des vorhergehenden Salzes so aus:



und sucht eine Analogie mit den gewöhnlichen Salzen dieser Familie, z. B.:



und $\text{Cu O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Cu O} + 6\text{Cu O}$,
festzusetzen.

Das *Kupferchlorid-Ammoniak* fand K. $= \text{Cu Cl}_2 + 2\text{N}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, oder richtiger $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{Cu O}$. Bei Erhitzung geht $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fort, und es bleibt $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{Cu Cl}$ zurück. Durch Wasser wird ein neues basisches Kupferchlorid erzeugt, dessen Formel $= \text{Cu Cl}_2 + 4\text{Cu O} + 6\text{H}_2\text{O}$. Das gewöhnliche *Braunschweiger Grün* $\text{Cu Cl} + 3\text{Cu O} + 4\text{H}_2\text{O}$ erhielt Kane mit $6\text{H}_2\text{O}$, statt $4\text{H}_2\text{O}$, und er betrachtet diese Oxydchloride als gebildet nach dem Typus der gewöhnlichen Chloride, verbunden mit Wasser oder Metalloxyden in anderen Gruppen:

- 1) $\text{Cu Cl}_2 + \text{Cu O} + 2(\text{Cu O} + 2\text{H}_2\text{O})$
- 2) $\text{Cu Cl}_2 + 3(\text{Cu O} + 2\text{H}_2\text{O})$
- 3) $\text{Cu Cl}_2 + \text{Cu O} + 3(\text{Cu O} + 2\text{H}_2\text{O})$;

auch erhielt er:

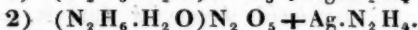
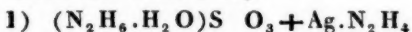
- 4) $\text{Cu Cl}_2 + 2\text{Cu O} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Wenn No. 2 erhitzt wird, verliert es alles Wasser, allein wenn man es dann mit Wasser in Berührung setzt, nimmt es $4\text{H}_2\text{O}$ wieder auf, und wird vollkommen No. 1, d. h. Braunschweiger Grün.

Das zweite Atom Oxyd muß in diesen Körpern mit geringerer Kraft festgehalten werden, als in den Sulphaten, und, wie eine große Zahl von Thatsachen zeigt, es verhält sich anders zu der Säure als die übrigen Atome Oxyd und Wasser.

Das *salpetersaure Kupferoxyd-Ammoniak* hat die Formel $\text{Cu O} + \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{N}_2\text{H}_6$ oder $(\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Cu N}_2\text{H}_4$, enthält also Amid mit Kupfer verbunden. Bei Erhitzung verpufft es, indem Kupfer und Amid in dem vom salpetersauren Ammoniak gelieferten Salpetergase verbrennen. Um in Betreff dieses Körpers einen

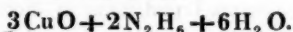
analogischen Beweis zu erhalten, untersuchte Kane das schwefelsaure und das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak; er fand G. Mitscherlich's Analysen richtig, schreibt indess die Formeln so:



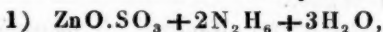
Das letztere Salz, erhitzt, zersetzt sich auf eine schöne Weise; das salpetersaure Ammoniak schmilzt leicht, und bei einer Temperatur unter der, bei der es sich zersetzt, zerfällt das Silberamid in Ammoniak, Stickstoff und metallisches Silber; letztere setzt sich aus dem flüssigen salpetersauren Ammoniak auf das Glas ab, und bildet so eine Spiegelfläche, der gleich, welche man durch Aldehyd bekommt.

Bei Zerlegung der ammoniakalischen *Nickelverbindungen* fand K. die Resultate Erdmann's vollkommen bestätigt; allein wegen der schwächeren Verwandtschaft, mit welcher das Ammoniak festgehalten wird, geben diese Verbindungen für die Theorie keine so positiven Resultate, als die von der Kupferklasse.

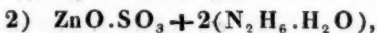
Eine neue Substanz, die im Laufe dieser Untersuchungen entdeckt wurde, kann *Knallkupfer* genannt werden. Es ist ein blaues Pulver, welches bei Erhitzung in metallisches Kupfer, Wasser, Ammoniak und Stickstoff zerfällt. Seine Formel ist:



Die Untersuchung der *Zinkverbindungen* führte zur Entdeckung einer bedeutenden Anzahl neuer Körper. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd-Ammoniak ist:



der Luft ausgesetzt, verliert es durch Verwitterung H_2O , und wird:

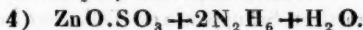


welches, bis 212° F. erhitzt, giebt:

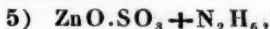


bei dunkler Glühhitze aber $\text{N}_2\text{H}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ verliert und $\text{ZnO}\cdot\text{SO}_3$ zurückläßt.

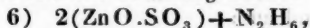
Wird No. 1 länger einer mäßigen Hitze ausgesetzt, so verliert es $2\text{H}_2\text{O}$, und dann bleibt:



Wird dies bis 300°F . erhitzt, so verliert es $\text{N}_2\text{H}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ und der Rückstand ist:

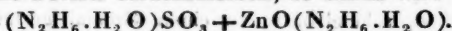


welcher bei fernerer Erhitzung liefert:

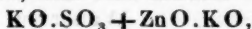


woraus das Ammoniak nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann.

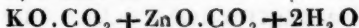
Wählen wir von diesen No. 2 aus, um es auf seine rationale Formel zurückzuführen, so haben wir:



Wenn nun das Zinkoxyd des Sulphats durch Kali wieder aufgelöst wird, muß eine ähnliche Verbindung, d. h.:



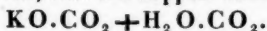
gebildet werden. Diese läßt sich nicht krystallisirt erhalten, denn wenn man die Flüssigkeit abdampft, setzt sich $\text{KO}\cdot\text{SO}_3$ ab, und $\text{ZnO}\cdot\text{KO}$ bleibt gelöst. Aus dieser Flüssigkeit setzen sich an der Luft allmählig kleine Krystalle ab, welche K. als



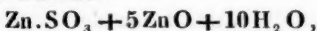
betrachtet. Bei Erhitzung geben diese indessen Kohlensäure aus, und es entsteht ein in Wasser unlösliches Pulver, dessen Zusammensetzung, nach Kane's Untersuchung, zu seyn scheint:



wobei zu bemerken, daß das doppelt-kohlensäure Kali ist:



Behandelt man das ammoniakalische Sulphat No. 3 oder 5 mit Wasser, so erhält man ein basisches Sulphat von der Formel:



welches, getrocknet und der Luft ausgesetzt, giebt:

$\text{Zn} \cdot \text{SO}_3 + 5\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O}$.
Dieses neue Salz hat einige merkwürdige Beziehungen zu den schon bekannten.

Vom *Zinkchlorid-Ammoniak* giebt es zwei. No. 1 in perlmutterartigen Schuppen von Talkglanz besteht aus:

$\text{ZnCl}_2 + 2\text{N}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$,
und giebt bei Erhitzung $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus, dabei ein weißes Pulver, $\text{H}_2\text{H}_6 \cdot \text{ZnCl}$, zurücklassend.

No. 2 stellt zarte, vierseitige, stark glänzende Prismen dar, bestehend aus:

$2\text{ZCl}_2 + 2\text{N}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$,
oder, wie K. annimmt, aus:

$\text{ZnCl}_2 + (\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{Cl}_2) + \text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{ZnO}$,
welches $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verliert, und $\text{ZnCl}_2 + \text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{ZnCl}_2$ eine weiße, schmelzbare, zu einem Gummi gestehende, flüchtige Masse zurückläßt. Diese gummiähnliche Masse wird auch durch Erhitzung von $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{ZnCl}_2$ erhalten.

Durch Einwirkung von Wasser auf diese basischen Ammoniakverbindungen wird ein Zinkoxychlorid von sehr merkwürdigem Charakter gebildet, nämlich:

$\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$.

Bei 212°F . behält es nur $8\text{H}_2\text{O}$, bei 300°F . nur $6\text{H}_2\text{O}$, und bei 500° ist alles Wasser ausgetrieben; dann bleibt $\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO}$ zurück, welches, der Luft ausgesetzt, $3\text{H}_2\text{O}$ absorbiert. Folglich ist der allgemeine Ausdruck:

$\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Beim Vergleiche einiger ähnlichen Chloride ergibt sich:

$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	krystallisirtes Chlorcalcium
$\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO}$	trochn. bas. Zinkchlorid
$\text{H}_2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Starke Salzsäure
$\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$	Zinkoxychlorid-Hydrat
$\text{H}_2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{O}$	Salzsäure mit const. Siedpunkt.

Ein anderes Oxychlorid von der Zusammensetzung

$\text{ZnCl}_2 + 9\text{ZnO} + 15\text{H}_2\text{O}$

absorbirt an der Luft, nachdem es getrocknet worden, $6\text{H}_2\text{O}$. Folglich kann es am besten angesehen werden als:

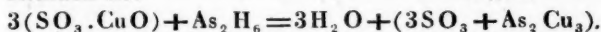


welches zuletzt giebt:

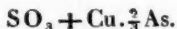


- 4) Ueber die Wirkung von Arsenikwasserstoff auf schwefelsaures Kupferoxyd und über den vom Dr. Apjohn zerlegten Mangan-Alaun.

Leitet man trocknes Arsenikwasserstoffgas über trocknes schwefelsaures Kupferoxyd, so wird es, wie K. gefunden, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbirt, viel Wasser geht über, und es bildet sich eine schwarze Masse, bestehend aus Schwefelsäure, Arsenik und Kupfer; aller Sauerstoff des Kupferoxyds wird durch allen Wasserstoff des Arsenikwasserstoffs fortgeführt. Die Reaction ist:

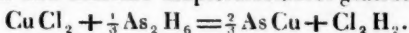


Die Bildung dieses Körpers scheint dem Verfasser die Idee wahrscheinlich zu machen, daß eine Quantität Arsenik, gleich zwei Dritteln eines Atoms, sich mit Metallen zu oxydähnlichen Körpern verbinde, und so würde der neue Körper im Sulphat von diesem Kupferarseniuret seyn, d. h.



Bringt man diesen Körper mit Wasser in Berührung, so bildet sich schwefelsaures Wasser und Arsenik-kupfer fällt nieder, welches letztere auch sogleich entsteht, wenn Arsenikwasserstoffgas in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geleitet wird.

Der Verfasser fand auch, daß, bei Leitung von Arsenikwasserstoffgas über *Kupferchlorid*, Wasserstoffchlorid entwickelt und dasselbe Kupferarseniuret gebildet wird.



Bei Untersuchung des im letzten Winter vom Dr.

Apjohn zerlegten *Mangan-Alauns* fand Kane, dafs jener Chemiker den Wassergehalt ein wenig zu hoch angegeben habe. A. gab nämlich 48,15 an, während die wahre Menge nur 47,60 beträgt. Der Unterschied, obwohl gering, bewirkt, nach K., eine bedeutende Aenderung in der Theorie dieses Körpers, da die Anzahl der Wasseratome dadurch von 26 auf 25 reducirt wird. K. betrachtet dieses Salz als zusammengesetzt aus 1 At. schwefelsauren Manganoxyds, $\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$, und 1 At. schwefelsaurer Thonerde, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, d. h. als $(\text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O})\text{SO}_3 + (\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3) + 6\text{H}_2\text{O} + 18\text{H}_2\text{O}$. In einer Temperatur von 212° F. verliert es $18\text{H}_2\text{O}$, und bei 300° F. sechs von den übriggebliebenen Atomen. Das 25ste Atom wird bis 600° festgehalten. K. betrachtet dieses Salz als ein merkwürdiges Beispiel von Ersetzung des Wasserstoffamids durch ein Oxyd derselben Klasse, und gerade dadurch wurde er zur Wiederholung von Apjohn's Analyse veranlafst 1).

- 1) Der von den HH. A. und K. untersuchte Alaun findet sich in der Natur, bei der Algoa Bai, 600 engl. Meilen nördlich vom Cap, in Schichten, deren gesammte Dicke 20 Fufs beträgt; er stellt durchsichtige Fasern von schönem Seidenglanz dar, die den feineren Arten des Amianth sehr ähnlich sehen. In Geschmack, Löslichkeit in Wasser und anderen Eigenschaften kommt er mit dem gewöhnlichen Alaun überein, enthält aber kein Alkali, und scheint auch nicht zur Annahme einer octaëdrischen Krystallform geneigt zu seyn. A. fand denselben bestehend aus 32,79 Schwefelsäure, 10,65 Thonerde, 7,33 Manganoxydul, 48,15 Wasser und 1,08 schwefelsaurer Bittererde, wovon die letztere offenbar zufällig, und das Wasser, wie K. gezeigt hat, um $\frac{1}{26}$ zu hoch ist. (*Proc. of the Irish Acad. No. 4 p. 51.*)

X. Ueber eine aus dem Essiggeist entspringende Reihe von Verbindungen; von Robert Kane.

(Auszug aus der in den *Transact. of the Irish Acad.* enthaltenen und vom Verfasser mitgetheilten Abhandlung.)

Der Essiggeist entsteht bekanntlich, wenn man Essigsäure, entweder an eine starke Basis gebunden, bis zum Rothglühen erhitzt (wobei außerdem nur Kohlensäure gebildet wird), oder frei, in Dampfgestalt, durch eine mit Kohlenstücken gefüllte und dunkelroth glühende Röhre leitet. Er ist, nach Liebig und nach Dumas, gemäß der Formel C_3H_6O zusammengesetzt, und hat in Dampfform die Dichte $= 2,022^1$).

Die gegenwärtige Abhandlung wird zeigen, daß dem Essiggeist eigentlich die Formel $= C_6H_{12}O_2$ zukommt, und daß er ein dem Alkohol analoger Körper ist, indem er durch Verlust von Sauerstoff und Wasserstoff, im Verhältniß als Wasser, Substanzen liefert, die dem Aetherin und Aether analog sind, nämlich die Zusammensetzung C_6H_8 und $C_6H_{10}O$ besitzen, und als Grundlagen einer Reihe eigenthümlicher Verbindungen, die denen des Alkohols entsprechend sind, betrachtet werden können. Der Verfasser vertauscht daher die Benennungen *Aceton* und *Essiggeist*, weil sie nur die Abkunft, nicht die Natur dieses Körpers bezeichnen, gegen den Namen: „*Mesitic Alcohol* ²),“ und nennt, dem zufolge, die eben

1) Liebig, *Annal. d. Pharm.* Bd. I S. 225 (dies. *Annal.* Bd. XXIV S. 290) und Dumas. *Annal. de chim. et phys.* T. XXXIX p. 208.

2) Diesen Namen hat der Verfasser dem Mesit von Reichenbach nachgebildet, ohne damit jedoch entscheiden zu wollen, daß der Mesit dieses Chemikers Essiggeist war oder nicht. Uns scheint der Name nicht ganz glücklich gewählt, und wir haben daher, statt seiner und des analogen: „*Mesitic ether*,“ einstweilen die Benennungen *Essig-*

erwähnten Substanzen *Mesitylën* und *Mesityloxyd*, dabei die Existenz eines Radicals, *Mesityl* genannt, C_6H_{10} , voraussetzend, welches dem *Aethyl* entspricht, bis jetzt aber noch nicht isolirt worden ist.

I. *Mesitylën*. Mischt man concentrirte Schwefelsäure mit Essiggeist, so wird sogleich sehr viel Wärme entwickelt, die Mischung färbt sich dunkelbraun, und, wenn bedeutender Ueberschufs von Säure da ist, entweicht viel schwefligsaures Gas. Die Producte dieser verwickelten Reaction sind nach Verhältniß der Ingredienzien verschieden, unter andern: *Mesitylën*, *Mesityloxyd* und eine eigenthümliche wachsartige Substanz.

Um *Mesitylën* darzustellen, destillire man ein Gemisch von zwei Volumen Essiggeist und einem Volum Vitriolöl aus einer Glasretorte. Bei sorgsamer Mälsigung der Hitze schäumt die Masse bis kurz vor dem Ende der Operation nur sehr wenig auf. Das Uebergehende besteht aus einer wälsrigen, stark mit schwefliger Säure beladenen Flüssigkeit, und einem auf dieser schwimmenden gelblichen Oel, am Volume ungefähr ein Viertel des angewandten Essiggeistes betragend. Dieß wird abgegossen, gut gewaschen, um es von schwefliger Säure zu befreien, und darauf destillirt, erst im Wasserbade, um eine geringe Menge noch anhängenden Essiggeistes zu vertreiben, und dann ohne dieses Bad, wo dann reines *Mesitylën* übergeht. Die Destillation darf jedoch nicht zu weit getrieben werden, da eine Substanz beigemischt ist, die, obwohl weniger flüchtig als das *Mesitylën*, sonst die letzten Antheile desselben verunreinigen

geist und *Essiggeisttöther* gebraucht, als daraus wenigstens kein Mißverständniß entspringen kann, was der Fall seyn würde, wenn man z. B. den *Mesit* anwenden wollte, da derselbe neuerlich von den HH. Veidmann und Schweizer wieder in der ursprünglichen Bedeutung gebraucht worden ist (Ann. Bd. XXXXIII S. 616). Die Namen: *Mesitylën*, *Mesityl* u. s. w., werden wohl für das Erste zu keinen Irrungen Anlaß geben.

P.

würde. Das Mesitylën wird nun 24 Stunden lang mit wohlgetrocknetem Chlorcalcium digerirt, abgessogen, und abermals destillirt.

Reines Mesitylën ist farblos, sehr leicht, siedet bei 276° F., besitzt einen höchst charakteristischen milden Knoblauchgeruch, brennt mit heller, weißer und stark rufsender Flamme, wird nicht von Alkalien angegriffen, giebt aber mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor Producte, die weiterhin beschrieben werden sollen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I.	0,220	gaben	0,206	Wasser u.	0,717	Kohlensäure
II.	3,129	-	0,315	-	1,054	-
III.	0,248	-	0,236	-	0,788	-

Hieraus ergibt sich:

	I.	II.	III.	At.	Berechnet.
Kohle	90,14	88,59	90,08	6	90,19
Wasserstoff	10,39	10,29	10,55	8	9,81
	100,53	98,88	100,63		100,00.

Das Mesitylën ist also Essiggeist weniger zwei Atome Wasser, $C_6H_{12}O_2 - H_4O_2 = C_6H_8$, und verhält sich zum Essiggeist wie ölbildendes Gas zum Alkohol.

II. *Mesityloxyd* (Essiggeistäther). Es wird, bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Essiggeist, immer zuerst gebildet, aber, wenn die Hitze steigt, durch die Säure wieder zerstört, die ihm allen Sauerstoff als Wasser entzieht und es in Mesitylën überführt. Mischt man gleiche Volume Schwefelsäure und Essiggeist, stellt das Gefäß in kaltes Wasser, um jede Steigerung der Temperatur und Entwicklung von schwefliger Säure möglichst zu verhüten, setzt, wenn die dunkelbraune Mischung ganz kalt geworden ist, das Doppelte ihres Volums Wasser hinzu und läßt sie nun einige Zeit stehen, so scheidet sich an der Oberfläche allmählig eine dickliche Flüssigkeit aus, welche mit der Pipette entfernt und durch Destillation mit etwas Kalk gereinigt werden kann. Diese läßt sich durch

Rectification in Portionen von verschiedener Flüchtigkeit zerlegen. Meistens besteht sie aus Mesitylën; allein sie enthält auch eine Portion von der zuvor erwähnten festen Substanz, und eine Flüssigkeit, die flüchtiger als Mesitylën ist und den Essiggeistäther darstellt.

Im nächsten Paragraph wird gezeigt werden, wie man Mesitylchlorid leicht in Menge erhalten kann. Dieses löst man in Alkohol, setzt Kali hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch geworden, erwärmt sie und fügt nun das Sechs- bis Achtfache ihres Volums an Wasser hinzu. Sogleich scheidet sich ein gelbes Oel in großer Menge ab und die Flüssigkeit enthält Chlorkalium. Dießes Oel wird, zur Trocknung, auf Chlorcalcium gegossen, und dann rectificirt, um es von Essiggeist und einer Spur Mesitylën zu befreien; jener geht zuerst, dieses zuletzt über. Bei dieser Reaction geht das Chlor vom Mesityl zum Kalium, und der Sauerstoff des Kali nimmt seine Stelle ein.

So gereinigt ist der Essiggeistäther klar, sehr flüssig, farblos und aromatisch, der Pfeffermünze ähnlich riechend; er brennt mit sehr leuchtender, etwas rufsender Flamme und siedet bei 248° F. Seine Verbindungen werden weiterhin beschrieben werden. Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

I. 0,610 gaben 0,582 Wasser u. 1,628 Kohlensäure
II. 0,433 - 0,410 - - 1,139 - -

Dießes giebt:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Kohle	73,60	72,72	6	73,88
Wasserstoff	10,59	10,52	10	10,05
Sauerstoff	15,81	16,76	1	16,07
	100,00	100,00		100,00.

III. *Mesitylchlorid.* Es ganz rein zu erhalten, ist ungemein schwer. Mischt man Salzsäure mit Essiggeist, so wird die Mischung dunkelbraun, und, wenn man sie

destillirt, geht der Essiggeist fast unverändert über. Leitet man salzsaures Gas in Essiggeist, so wird es rasch und in großer Menge absorhirt, die Lösung wird dunkelbraun, sehr sauer und dicht. Um nur zwei Unzen Gas zu zersetzen, bedarf es eines mehrtägigen, ununterbrochenen Hineinleitens von Gas. Wäscht man die dann erhaltene dunkle, schwere Flüssigkeit mit Wasser, worin sie zu Boden sinkt, so wird eine große Menge Salzsäure in Freiheit gesetzt, und wenn man nun die Flüssigkeit erst mit Bleioxyd und darauf mit Chlorcalcium digerirt, hat man unreines Mesitylchlorid. Dieses sinkt in Wasser rasch unter, ist immer dunkel gefärbt, wirkt, frisch bereitet, zwar nicht auf Lackmuspapier, wird aber schon nach einer Nacht so sauer, daß es dicke Dämpfe von Salzsäure ausstößt; dabei wird es sehr dunkelbraun und undurchsichtig, und, wenn man es erhitzt, braust es von entweichendem Chlorwasserstoffgas auf. Destillirt man es, so wird eine große Menge dieses Gases in Freiheit gesetzt, und das Destillat schwimmt auf Wasser, wegen des Gehalts an Essiggeist und Essigäther. Es ist also unmöglich diesen Körper durch Destillation zu reinigen. Drei Analysen zeigten, daß das so erhaltene Mesitylchlorid sehr unrein sey, eine bedeutende Menge Mesityloxyd und Essiggeist enthalte.

Reines Mesitylchlorid läßt sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essiggeist erhalten. Man setzt das erstere zu dem letzteren, mit dem, wenn er nicht ganz wasserfrei ist, sogleich eine lebhaft Reaction eintritt. Man setzt Wasser tropfenweis hinzu, und stellt das Gefäß in kaltes Wasser, um das Aufbrausen zu mäßigen. Wenn, dem Gewichte nach, ungefähr zwei Theile Phosphorchlorid gegen einen Theil Essiggeist angewandt worden sind, hat man drei bis vier Volume Wasser hinzusetzen. Es setzt sich dann eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit ab, welche mit möglichst wenig Wasser gewaschen, und dann auf frisch geschmolzene Stücke

von Chlorcalcium geschüttet wird. Da sie kein Chlorcalcium löst, so braucht sie bloß abgossen zu werden; eine Destillation würde sie wieder in Salzsäure und Mesitylën zerlegen. Ungeachtet aller Sorgfalt bei diesem Proceß ist es übrigens sehr schwer, das Mesitylchlorid frei von Essiggeist und Essiggeistäther zu erhalten. Nur eine, nämlich die folgende Analyse lieferte mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

0,483 gaben 0,294 Wasser und 0,826 Kohlensäure.
— 0,673 gaben 1,252 Chlorsilber. Hieraus folgt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	47,27	6	47,66
Wasserstoff	6,67	10	6,49
Chlor	45,88	2	45,85
	<hr/> 99,82		<hr/> 100,00.

IV. *Mesityljodid*. Behandelt man Jod, Phosphor und Essiggeist genau so, wie man Jodäther aus Alkohol macht, so geschieht die Reaction ohne Abscheidung von Kohle, aber unter Entwicklung einer ungeheuren Menge jodwasserstoffsäuren Gases, und es destillirt eine sehr schwere, durch Jod tief gefärbte Flüssigkeit, die fast ganz wie Jodäther riecht. Die rückständige Flüssigkeit in der Retorte ist durch Beimischung einer kleinen Menge einer gelben Substanz, die sich in Flitterchen, gleich dem Jodblei, absetzt, schwach gelb gefärbt, und gesteht beim Erkalten zu einer faserigen Masse aus seidenartigen Krystallen. Das Destillat, durch Waschen mit Wasser von anhängender Jodwasserstoffsäure befreit, ist noch durch Jod gefärbt, von dem sie durch etwas Kaliwasser befreit werden kann. Bald färbt sie sich aber wieder, indem sich erst Jod und dann Kohle absetzt, während Jodwasserstoff entweicht. Diese Zersetzung geschieht gleich schnell, das Mesityljodid mag mit Wasser in Berührung seyn oder nicht. Immer ist das Product außerordentlich unrein, gemengt mit Essiggeist, Essiggeist-

äther und zuweilen mit Mesitylën; es kann nicht durch Destillation gereinigt werden, da es dadurch eine theilweise Zersetzung in Mesitylën und Jodwasserstoffsäure erfährt.

Folgende Methode gab zuweilen ein Product, dessen Zusammensetzung besser mit der Theorie stimmte, als das durch Destillation erhaltene. Eine kleine Menge Jod wird in eine Glasröhre gebracht, etwa das doppelte Volum Essiggeist darauf gegossen und nun ein Stück Phosphor hineingethan. Man unterstützt von Zeit zu Zeit die Reaction durch Hitze, setzt darauf Wasser hinzu und schüttelt Alles durcheinander; sogleich scheidet sich eine Quantität Mesityljodid ab, das reiner als das durch Destillation erhaltene ist. Die theoretische Zusammensetzung des Mesityloxyds in 100 ist: Kohle 21,9, Wasserstoff 2,9, Jod 75,2, entsprechend der Formel $C_6H_{10}J_2$.

Wird Mesitylchlorid mit einer Auflösung von Schwefelkalium (*Sulph-hydrate of Potassium*) in Alkohol destillirt, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, leichter als Wasser, die noch viel unverändertes Mesitylchlorid, nebst etwas Essiggeistäther enthält, aber einen starken unangenehmen Geruch besitzt, und allmähig Schwefel absetzt. Wahrscheinlich kann auf diese Weise ein *Mesitylsulfid* dargestellt werden.

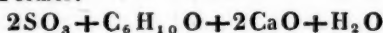
V. *Verbindungen des Mesityläthers mit Sauerstoffsäuren.* Vermischt man Essiggeist mit dem doppelten Gewicht an Vitriolöl, so wird die Masse sehr heifs und dunkelbraun, während viel schwefligsaures Gas entweicht. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit dem 2- oder 3fachen Volum Wasser, und neutralisirt sie durch eine Base. Bei Anwendung von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd, entstehen lösliche Salze. Nahn man eine geringere Menge Schwefelsäure, so erhält man ähnliche Salze; allein die mit der unorganischen Base verbundene Substanz ist dann nicht Bisulphat, sondern Sulphat von Mesitylën. Es scheint selbst,

dafs die Salze des Protosulphats vorzugsweise gebildet werden, da sie zuweilen entstanden, wenn, um Bisulphat zu bilden, eine grofse Menge Vitriolöl angewandt wurde. Das Sulphat heifse: *Mesitylschwefelsäure* (Sulpho-mesitylic-Acid), und das Bisulphat: *Mesityldoppelschwefelsäure* (Persulpho-mesitylic-Acid).

VI. *Mesityldoppelschwefelsaurer Kalk* wird beim Abdampfen als eine zerfliefsliche körnige Masse mit eingemengten kleinen Prismen erhalten, kann ohne Schwärzung vollständig getrocknet werden, und verliert dabei ein Atom Krystallwasser. Stark erhitzt, fängt es Feuer, schwärzt sich und hinterläfst nach der Verbrennung einen weissen, sehr schwach alkalisch reagirenden Rückstand. Dabei wird nichts von einer Säure entwickelt.

0,529 des Salzes, im Platintiegel mit etwas Salpetersäure erhitzt, zersetzten sich ruhig, und hinterliessen 0,373 oder 70,50 Procent ganz weissen schwefelsauren Kalks. — 0,972 gaben 0,292 Wasser und 0,651 Kohlensäure, d. h. 3,33 Proc. Wasserstoff und 18,52 Proc. Kohle:

Die Formel:

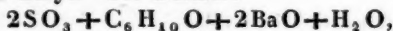


giebt:

$2\text{SO}_3 = 1002,330$	40,95	} 70,02 Gyps
$2\text{CaO} = 712,038$	29,07	
$\text{C}_6 = 458,625$	18,76	
$\text{H}_{12} = 74,880$	3,06	
$\text{O}_2 = 200,000$	8,16	
<hr/>	<hr/>	
2447,873	100,00	

ist also offenbar die richtige.

VII. *Mesityldoppelschwefelsaurer Baryt* ist ganz neutral, krystallisirt in perlmutterartigen Tafeln, wird, bei Erhitzung, braun, verkohlt und hinterläfst schwefelsauren Baryt. 0,430 gaben 0,337 oder 78,4 Proc. schwefelsauren Baryt. Die Formel:



giebt

giebt:

$$\begin{array}{rcl}
 2\text{SO}_3 & = 1002,330 = 27,5 & \\
 2\text{BaO} & = 1913,760 = 52,5 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2\text{SO}_3 \\ 2\text{BaO} \end{array}} \right\} 80,0 \\
 \text{Mesityloxyd} & = 621,025 = 16,7 & \\
 \text{Wasser} & = 112,480 = 13,3 & \\
 \hline
 & 3649,595 & 100,0.
 \end{array}$$

Weiter ward es nicht analysirt. Das Bleisalz scheint sehr zerfließlich und unkrystallisirbar zu seyn; analysirt ward es nicht.

VIII. *Mesitylschwefelsaurer Kalk* wird im Allgemeinen gebildet, wenn die dem Essiggeist hinzugefügte Menge Vitriolöl kleiner ist, als die Entstehung der vorhergehenden Salzklasse erfordert, z. B. wenn 2 Volumen Essiggeist mit 1 Vol. Vitriolöl vermischt werden. Ist die Lösung sehr concentrirt, so bildet sich beim Erkalten eine Masse kleiner Krystalle, die denen des früheren Salzes ähneln, aber in der Zusammensetzung von ihnen verschieden sind.

0,625 dieses Salzes im Platintiegel vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, verloren 0,045 oder 7,2 Proc. Wasser, und hinterließen 0,580 eines ganz weissen Rückstands. Dieser in Wasser gelöst, mit klee-saurem Ammoniak gefällt, der klee-saure Kalk gesammelt und mit dem Filter verbrannt, gab 0,244 kohlen-sauren Kalks, worin 0,1374 oder 23,7 Proc. reinen Kalks. — Bei Erhitzung dieses Salzes mit Salpetersäure geschieht die Zersetzung, wegen rascher Verbrennung, mit einer schwachen Explosion, welche immer etwas von dem leichten Gypsrückstand zum Tiegel hinausschleudert; der Rückstand ist jedoch ganz neutral, und freie Schwefelsäure geht nicht fort. In zwei Versuchen der Art betrug der rückständige Gyps, obwohl etwas verloren ging, 47 und 53 Procent.

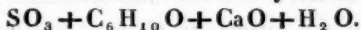
0,765 des getrockneten Salzes gaben 0,304 Wasser

und 0,848 Kohlensäure, in 100 also 4,40 Wasserstoff und 30,29 Kohle.

Die Formel $\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{CaO}$ giebt:

$\text{SO}_3 =$	501,165	33,8
$\text{CaO} =$	356,019	24,1
$\text{C}_6 =$	458,625	31,0
$\text{H}_{10} =$	62,400	4,2
$\text{O} =$	100,000	6,9
	<hr/> 1478,209	<hr/> 100,0.

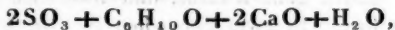
Die erhaltenen 7,2 Proc. Krystallwasser entsprechen einem Atom. Die Formel für die Krystalle ist also:



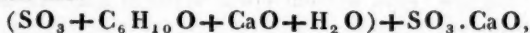
Ein Umstand, durch welchen die oben beschriebenen Salze in der Analogie von den weinschwefelsauren, methylschwefelsauren und naphthalinschwefelsauren abweichen, ist der, daß die Quantität der unorganischen Base hinreichend ist, die Gesamtmenge der Schwefelsäure zu neutralisiren.

Durch Zersetzung des mesitylschwefelsauren und mesityldoppelschwefelsauren Baryts, mittelst Schwefelsäure, bekam man Flüssigkeiten, die, erhitzt, stark nach Mesityläther zu riechen begannen und freie Schwefelsäure enthielten. Noch weiter abgedampft, ward die Lösung schwarz und schweflige Säure entwich. Es scheint demnach, daß beide Mesitylschwefelsäuren löslich sind in Wasser, aber es gelang nicht, sie zu isoliren.

Zugleich ersieht man, daß ein mesityldoppelschwefelsaures Salz betrachtet werden kann als eine Verbindung von einem mesitylschwefelsauren und einem schwefelsauren von derselben Basis. So ist:



gleich mit:



woraus zugleich erhellt, daß die Schwefelsäure ihr volles Sättigungsvermögen behält.

IX. *Mesityl-unterphosphorige Säure.* Von dieser, bis dahin in der organischen Chemie ohne Analogie dastehenden Säure wurde blofs das Barytsalz untersucht, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung indels so charakteristisch sind, dafs an seiner wahren Natur kein Zweifel bleiben kann.

Destillirt man, zur Bereitung von Mesityljodid, ein Gemisch von Jod, Phosphor und Essiggeist, so bleibt, falls etwas Phosphor in Ueberschufs ist, eine dicke Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einer Masse amianthähnlicher Krystalle gesteht. Die Zersetzung geht ohne Abscheidung von Kohle vor sich; die einzigen Producte sind: unreines Mesityljodid, die weissen, faserigen Krystalle und eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz, von der hernach ein Weiteres. Die Krystalle lösen sich im Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die zugleich sehr sauer und stark bitter schmeckt. Neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, giebt die Flüssigkeit ein unlösliches und ein lösliches Salz. Die Lösung ist fast bis zur Trockne abzudampfen und dann erkalten zu lassen, wo sie eine krystallinische Masse bildet. Diese hat man mit starkem Alkohol zu kochen, welcher eine Quantität Jodbarium löst, entstanden aus der Jodwasserstoffsäure, mit welcher die Krystalle in der Retorte verunreinigt waren. Das Kochen mit Alkohol mufs so lange wiederholt werden, bis der Salzurückstand bei Befeuchtung mit Salpetersäure keine Spur von Jod giebt. Dann kann er als rein betrachtet werden; da er, obwohl zu verschiedenen Zeiten bereitet, immer dasselbe analytische Resultat lieferte. Das Salz erscheint als eine Masse kleiner, weifser, krystallinischer Körner von stärke-mehlartigem Ansehen, die neutral reagiren. Erhitzt fängt es Feuer, brennt mit reiner Phosphorflamme und stöfst dicke Dämpfe von Phosphorsäure aus; wenn kein Phosphor mehr ausgegeben wird, ist der Rückstand schwarz, allein weiter erhitzt, hinterläfst er weissen phosphorsaur

Baryt. Mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, findet eine sehr heftige Reaction statt, und wenn man nicht grofse Vorsicht anwendet, wird ein Theil des Materials aus dem Gefäfse geschleudert. Jedenfalls geht etwas Phosphor verloren, da er in Gasform weicht. Wenn man diefs Salz einmal in fester Gestalt erhalten hat, löst es sich sehr schwierig wieder im Wasser, wiewohl zwischen dem sich lösenden und dem ungelösten Theil kein merkbarer Unterschied in der Zusammensetzung aufzufinden ist.

0,700 des Salzes wurden, mit Salpetersäure befeuchtet, in einem Platintiegel sehr vorsichtig durch Hitze zer setzt. Die Wirkung war heftig, doch ohne etwas herauszuschleudern. Der Rückstand, mit Salpetersäure behandelt, bis er weifs war, wog 0,520 oder 74,3 Proc. Er ward in Salpetersäure gelöst und die Lösung durch schwefelsaures Natron gefällt. Es entstanden 0,467 schwefelsauren Baryts, entsprechend 43,8 Baryt von 100 Salz.

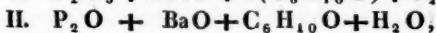
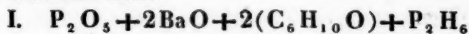
0,368 Salz, ähnlich behandelt, gaben 0,277 Rückstand, und diese wiederum 0,247 oder 67,1 Proc. schwefelsauren Baryts, enthaltend 44,0 Baryt.

I. 0,469 Salz gaben 0,169 Wasser und 0,346 Kohlensäure, d. h. in Hundert 4,00 Wasserstoff und 20,40 Kohle.

II. 0,566 Salz gaben 0,186 Wasser und 0,399 Kohlensäure, d. h. in Hundert 3,65 Wasserstoff und 19,49 Kohle.

Die Eigenschaften und die analytischen Resultate dieses Salzes können durch zwei Formeln erklärt werden. Nach der einen ist der Phosphor halb als Phosphorsäure und halb als Phosphorwasserstoff in dem Salz enthalten, und dieses wäre wasserfrei. Nach der andern ist aller Phosphor als unterphosphorige Säure zugegen, und das Salz enthält ein Atom chemisch gebundenen Wassers, das bei keiner Temperatur, die nicht eine vollstän-

dige Zersetzung herbeiführt, ausgetrieben werden kann. Diese Formeln sind:



welche geben:

I.			II.		
2P_2	=	784,62	17,6	P_2	=392,310 18,0
2BaO	=	1913,76	42,7	BaO	=956,880 43,8
C_{12}	=	917,25	20,5	C_6	=458,625 21,0
H_{26}	=	162,24	3,6	H_{12}	= 74,880 3,5
O_7	=	700,00	15,6	O_3	=300,000 13,7
<hr/>			<hr/>		
4477,87 100,0			2182,695 100,0.		

Die letztere ist wohl die wahrscheinlichere. Wir haben, selbst im unorganischen Reich, nur sehr wenig Beispiele vom Ersatz des Wassers durch Phosphorwasserstoff, ersteres mag als Base oder als Krystallwasser zugegen seyn, und das Verhältniß des Sauerstoffs der beiden Oxyde zu dem der Phosphorsäure ist nicht das gewöhnliche in den Phosphaten. Dagegen giebt die zweite Formel die Zusammensetzung eines basischen unterphosphorigsauren Salzes, welches sich durch Zusatz von vier Atomen Sauerstoff in ein gewöhnliches phosphorsaures verwandeln würde, wobei der Sauerstoff der Basen sich zu dem der Säure wie 3 : 5 verhielte.

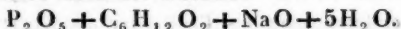
X. *Mesitylphosphorsäure*. Wenn man glasige Phosphorsäure mit ihrem gleichen Gewicht Essiggeist vermischt, so entwickelt sich bedeutend Hitze und die Mischung wird dunkelbraun. Bei Neutralisirung der Flüssigkeit mit einer Base wird ein lösliches Mesitylphosphat erhalten, doch in sehr geringer Menge. Das mesitylphosphorsaure Natron krystallisirt in feinen rhomboidalen Tafeln, die an der Luft, durch Verlust von einer gewissen Menge Wasser, opak werden. Erhitzt, schmelzen sie in ihrem eigenen Krystallwasser, und hinterlassen eine weiße Masse, die, stärker erhitzt, sich aufbläht,

schwarz wird, und endlich brennt, mit Zurücklassung von weißem phosphorsauren Natron.

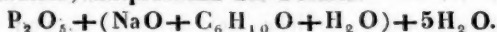
Wegen geringen Vorraths von diesem Salz konnte es nicht weiter als durch Bestimmung des Wassers und des phosphorsauren Salzes zerlegt werden. 0,379 krytallisirten Salzes vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr erschienen, wogen 0,295; darauf geglüht, blieben 0,185 phosphorsaures Natron zurück. Hienach hat man:

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Natron	48,8	49,7
Essiggeist	29,0	28,4
Natron	22,2	21,9
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Letzteres nach der Formel:



Da ein Atom Wasser mit dem Mesityläther zurückblieb, so kann man annehmen, die Phosphorsäure sey verbunden mit drei Atomen Base und fünf Atomen Krystallwasser, entsprechend der Formel:



Vom Pteyleyl.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchung entdeckte der Verf. Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs, bestehend aus C_6H_6 , der in eben solcher Beziehung zum Mesitylën, C_6H_8 , steht, wie das Acetyl, C_4H_6 , zum Aetherin, C_4H_8 . Diesen Kohlenwasserstoff nennt der Verfasser *Pteyleyl*, von *πτελεη*, *ulmus*, weil er auch in der *Ulmssäure* $5(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ enthalten ist. Das Mesitylën wäre darnach ein Pteyleylhydrür $= \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}_2$, wie das Aetherin ein Aethylhydrür $= \text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{H}_2$. Bis jetzt gelang es indess noch nicht, das Pteyleyl zu isoliren.

XI. *Pteylechlorid*. Leitet man einen Strom trocknen Chlorgases in reines Mesitylën, so wird er, unter Entwicklung vieler Hitze und unter starkem Aufbrausen, von entweichendem salzsauren Gase reichlich absorbiert. Bei fortdauerndem Hineinleiten fangen kleine Nadeln an sich am Rande der Flüssigkeit zu bilden, und zuletzt gesteht die ganze Masse zu solchen spiefsigen Krystallen. Diese müssen in kochendem Aether gelöst werden, aus dem sie beim Erkalten in glänzend weissen vierseitigen Prismen anschiefsen, während der Ueberschufs vom Mesitylën gelöst bleibt. Sie erfordern zu ihrer Reinheit eine mehrmalige Auflösung und Umkrystallisirung, und müssen zuletzt zwischen Fließpapier, nicht an der Luft, getrocknet werden. Sie ähneln sehr den Krystallen des käuflichen schwefelsauren Chinins. Sie sind unlöslich in Wasser, werden von einer wäsrigen oder alkoholischen Kali-Lösung nicht angegriffen, sind ohne Zersetzung flüchtig, doch erst in hoher Temperatur, und lassen sich in einer Atmosphäre von trockenem Ammoniak ohne Veränderung sublimiren.

0,352 dieser Krystalle, verbrannt, gaben 0,145 Wasser und 0,645 Kohlensäure, also in Hundert 4,00 Wasserstoff und 50,66 Kohle. Der Rest ist nothwendig Chlor.

0,549 anderer, abermals aus Aether krystallisirter Krystalle gaben 0,215 Wasser und 0,976 Kohlensäure, also in Hundert 4,34 Wasserstoff und 49,15 Kohle.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_6H_6Cl_2$, welche giebt:

Kohle	48,87	} 100
Wasserstoff	3,99	
Chlor	47,14	

Der Körper ist also gebildet, indem im Mesitylën, C_6H_8 , zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Chlor ersetzt wurden; das hypothetische Radical C_6H_6 blieb dabei ungeändert.

XII. *Pteylejodid*. So nennt der Verfasser eine

Substanz, die er nie in hinlänglicher Menge erhalten konnte, um sie zu analysiren, die er aber nach ihren Eigenschaften für diese Verbindung halten mußte.

Mesitylⁿ löst Jod in großer Menge zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die sich, wochenlang im Sonnenschein gestellt, nicht verändert, auch ohne Veränderung destillirt werden kann. Diese Reaction giebt also kein Resultat.

Wenn Jod, Phosphor und Essiggeist, behufs der Darstellung von Mesityljodid, zusammen destillirt werden, so entweicht, wie schon erwähnt, viel Jodwasserstoffgas, und mit unreinem Mesityljodid geht viel Jod über, während in der Retorte faserige Krystalle von mesityl-unterphosphoriger Säure zurückbleiben, gemengt mit goldfarbenen Schüppchen, die krystallisirtem Jodblei ähnlich sehen. Bei Lösung der mesityl-unterphosphorigen Säure in Wasser bleiben die Schüppchen zurück, können abfiltrirt und getrocknet werden, wo sie dann ihren Glanz verlieren und ein goldgelbes Pulver darstellen. Diefes Pulver ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Aether, daraus in glänzenden Flitterchen sich abscheidend, welche an der Luft wieder matt werden. Es ist flüchtig, doch erst nahe bei Glühhitze. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es unverändert und bildet ein glänzend goldfarbnes Sublimat. Streicht aber der Dampf durch einen zuvor sehr erhitzten Theil der Röhre, so wird daselbst Kohle abgelagert und viel Jod in Freiheit gesetzt. — Um diese Substanz zu bilden, wurden Pteylechlorid und Bleijodid zusammen erhitzt; allein das Chlorid sublimirte größtentheils unverändert, und es bildeten sich nur Spuren der gesuchten Substanz.

Diese Substanz hat offenbar viele Aehnlichkeit mit dem Jodoform, sowohl im Ansehen, als in Farbe und im Verhalten zu Alkohol, Wasser und Aether; allein in seiner Beständigkeit bei Erhitzung weicht es völlig von diesem ab. Dumas sagt, und ich habe dies bestätigt

gefunden: » *A une temperature peu elevee, insuffisante pour charbonner le papier, il se decompose en jode, l'acide hydriodique et charbon.*« Uebrigens ist zu bemerken, daß das Formyl, das Radical des Jodoforms, polymer ist mit dem Pteyleyl; ersteres ist C_2H_2 , letzteres C_6H_6 .

Der Umstand, daß diese Substanz durch Einwirkung von Jod auf eben entstehendes Mesitylën gebildet wird, und sie in ihren Eigenschaften dem Pteyleylchlorid sehr nahe kommt, veranlaßte, sie als Pteyleyljodid zu betrachten, zusammengesetzt nach der Formel: $C_6H_6J_2$, welche in Hundert giebt 22,17 Kohle, 1,75 Wasserstoff und 76,08 Jod.

XIII. *Salpetrigsaures Pteyleloxyd.* Destillirt man Essiggeist mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, so geht er unverändert über, falls die Säure verdünnt ist; ist sie aber concentrirt, so entstehen bloß Mesitylën und Spuren von Mesityl - Aether. Das Manganhyperoxyd bleibt also bei der Action außer Spiel, und Essiggeist und Säure wirken in schon beschriebener Weise auf einander.

Mischt man reinen Essiggeist mit der Hälfte seines Volumens an starker Salpetersäure und erwärmt die Mischung, so findet ein sehr heftiges Aufbrausen statt, wobei eine große Menge rother Dämpfe entweicht. Erhitzt man die Mischung, um sie zu destilliren, so steigert sich die Zersetzung bis zu einer Explosion, so daß bei zwei dergleichen Versuchen die Retorte zersprengt wurde. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure findet nur eine schwache Reaction statt, und das Destillat besteht aus unzersetztem Essiggeist. Wenn man dagegen das Gemisch von Essiggeist und starker Salpetersäure bis zum Beginn des Aufbrausens erwärmt, dann durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser die Reaction verzögert, wiederum etwas erwärmt und erkaltet, dieses fünf bis sechs Mal wiederholt, und endlich das Ganze mit dem fünf- bis 6fachen Volume Wasser vermischt, so setzt sich eine schwere, bläsgelbe Flüssigkeit

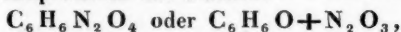
ab, welche man durch Waschen mit Wasser von aller anhängenden Säure befreien, und dann durch Digestion mit einigen Stückchen Chlorcalcium trocknen kann. So erhalten, ist die Flüssigkeit eine variable Mischung von zwei Substanzen, von denen die eine dünnflüssig, die andere fast halbflüssig ist. Die Menge der letzteren ist desto größer, je mehr rothe Dämpfe fortgingen; die erstere waltet dagegen vor, wenn das Wasser vor dem weiteren Fortschritt der Zersetzung zugesetzt ward. Keine kann auf solche Weise rein erhalten werden, aber ihre Natur läßt sich doch mit hinlänglicher Sicherheit ermitteln.

Die leichtere und dünnflüssige Flüssigkeit ist schwerer als Wasser und wird von diesem allmähig zersetzt. Alkalien lösen sie mit dunkelbrauner Farbe, und Papier in diese Lösung getaucht, brennt, nach dem Trocknen, wie Zündschwamm. Geruch und Geschmack sind durchdringend, aber süßlich. Im Wasserbade erhitzt, zeigt es keine Verdampfung. In die Flamme einer Lampe gebracht, zersetzt es sich mit einer so heftigen Explosion, daß eine mäßige Quantität schon den Apparat zertrümmert. Die Producte sind rothe Dämpfe von salpetriger Säure, gemischt mit einem weissen, sehr schweren Dampf, und der Boden der Retorte ist mit einem starken Absatz von Kohle bekleidet.

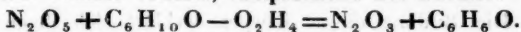
Wegen dieser Eigenschaften kann die Substanz nicht durch Destillation gereinigt und mit sicheren Resultaten zerlegt werden. Verschiedene Analysen derselben gaben, wegen Beimischung der dickeren Flüssigkeit, nie genau dasselbe Resultat, doch blieb das Verhältniß zwischen Kohle und Wasserstoff immer fast constant.

Die Flüssigkeit mit dem größten Kohlengehalt gab in Hundert 50,43 Kohle und 4,53 Wasserstoff. Die mit dem kleinsten 44,57 Kohle und 4,02 Wasserstoff. In ersterer ist das Atomenverhältniß $C : H = 6 : 6,34$, in letzterer $= 6 : 6,64$. In beiden Flüssigkeiten ist also

C : H nahe = 6 : 6. Auch ist gewiß, daß die dünnflüssige Flüssigkeit den Stickstoff als salpetrige Säure enthält, entsprechend der Formel:



die auf 100 giebt 42,8 Kohle, 3,5 Wasserstoff, 16,5 Stickstoff und 37,2 Sauerstoff. Die Bildung dieses Körpers geschieht wahrscheinlich so, daß erst eine Verbindung von Salpetersäure und Mesityloxyd entsteht, die darauf Wasser verliert, entsprechend der Formel:



XIV. *Mesityl-Aldehyd*. Es ist die eben erwähnte dickflüssige Flüssigkeit, welche sich indess auf diese Weise nicht rein erhalten läßt. Dagegen erhält man es ganz rein, wenn man Mesitylën mit Salpetersäure kocht, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, darauf das Product mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Es ist eine röthlichgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit von süßlichem, durchdringendem Geruch, schwer löslich in Wasser, aber augenblicklich und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien. Es absorbirt trocknes Ammoniak sehr rasch, eine braune, wie Harz ausschende Masse bildend, welche sich in Wasser löst. Vorsichtig abgedampft, liefert diese Lösung Krystalle von Mesityl-Aldehyd-Ammoniak. Mit salpetersaurem Silber vermischt, bewirkt dieselbe Lösung sogleich einen gelben Niederschlag, welcher, in der Flüssigkeit erhitzt, allmähig schwarz wird, doch so nur eine unvollständige Reduction erleidet. Setzt man dagegen einen Tropfen Kaliwasser hinzu, so wird das ausgeschiedene Silberoxyd sogleich reducirt, und das Metall setzt sich als ein schwarzes Pulver theils zu Boden, theils an die Seiten der Röhre. Ein Silber Spiegel, wie bei der Reduction aus gewöhnlichem Aldehyd, wird niemals gebildet. Wahrscheinlich entsteht hierbei aber eine Säure mit Pteyleyl zum Radical.

A. 0,385 dieses Aldehyds analysirt, gaben 0,243 Wasser und 0,918 Kohlensäure. — B. 0,410 einer an-

deren Portion, gaben 0,266 Wasser und 0,943 Kohlensäure.

Hienach hat man:

	<i>A.</i>	<i>B.</i>	Berechnet.	Atome.
Kohle	65,95	63,70	64,8	6
Wasserstoff	7,00	7,22	7,0	8
Sauerstoff	27,05	29,08	28,2	2
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0.	

Die Bildung dieses Körpers erklärt sich demnach leicht, aus Essiggeist:

$C_6H_{12}O_2 + N_2O_5 - H_4O_2 - N_2O_3 = C_6H_8O_2$,
aus Mesitylën:

$C_6H_8 + N_2O_5 - N_2O_3 = C_6H_8O_2$,
wo in beiden Fällen N_2O_3 abgeschieden wird.

Da $C_6H_8O_2 = C_6H_6O + H_2O$, so ist das Mesityl-Aldehyd ein Hydrat vom Pteleyloxyd.

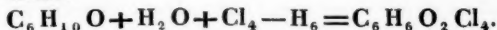
XV. *Mesitylchloral*. Es ist das bei Einwirkung von Chlor auf Essiggeist gebildete schwere Oel, welches Liebig sehr genau beschrieben und analysirt hat. Die Reaction beider Körper ist mit reichlicher Entwicklung von salzsaurem Gase begleitet; wenn diese ganz aufgehört hat, muß man die Flüssigkeit, zur Austreibung des noch gelösten Gases, kochen und darauf über Chlorcalcium trocknen. Sie kocht bei 260° F., kann aber schwerlich ohne Zersetzung destillirt werden, da sie dabei dunkelbraun und trübe wird, und salzsaures Gas ausgiebt. Sie greift Nase und Augen heftig an, erregt mehrtägiges Thränen, zieht auf der Hand Blasen, vollkommen wie die von Kanthariden, und noch schwerer zu heilen, wie sie.

A. 0,930 dieses Chlorals gaben 0,251 Wasser und 0,958 Kohlensäure. — *B.* 0,880 gaben 2,028 Chlorsilber.

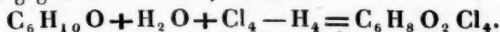
Hienach hat man:

	Gefunden.	At.	Berechnet.	At.	Berechnet.	Liebig's Analyse.
C	28,48	6 =	29,07	6 =	28,86	28,0
H	3,00	6 =	2,37	8 =	3,13	2,8
Cl	56,83	4 =	55,91	4 =	55,48	52,6
O	11,69	2 =	12,65	2 =	12,53	16,0
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	<u>100,0.</u>

Nach der ersten Formel, $C_6H_6O_2Cl_4$ wäre die Entstehung dieses Chlorals ziemlich verwickelt, denn man hätte:



Nach der zweiten $C_6H_8O_2Cl_4$ ist sie dagegen einfach das Werk der Austauschung von 4 At. Wasserstoff gegen 4 At. Chlor, nämlich:



Die letztere hält der Verfasser daher für die wahrscheinlichere, wiewohl es sonst ungewöhnlich ist, bei der Analyse einer organischen Substanz, zumal einer chlorhaltigen, zu wenig Wasserstoff zu bekommen, wie es, nach dieser Formel, sowohl bei ihm als bei Liebig der Fall gewesen wäre.

Wenn Mesitylchloral mit halb so viel Alkali, als es zu lösen vermag, vermischt wird, so ist das Ungelöste unverändert, wie folgende zwei Analysen zeigten:

A. 0,500 des Rückstands gaben 0,164 Wasser und 0,517 Kohlensäure. — B. 0,774 gaben 0,241 Wasser und 0,841 Kohlensäure.

Daraus ergibt sich:

	A.	B.
Kohle	30,25	30,04
Wasserstoff	3,64	3,44.

Es ist dasselbe Verhältniß, wie vorhin. Es bildet sich also kein dem Chloroform analoger Körper.

Wenn dagegen dieses Chloral mit einem Ueberschuß von Alkali behandelt wird, so löst es sich gänz-

lich zu einer tief dunkelbraunen Flüssigkeit; es entsteht ein Metallchlorid und ein Salz von einer neuen Säure, dessen Zusammensetzung vielleicht $=C_6H_8O_4=C_6H_6O_3+H_2O$, indem für das ausgeschiedene Chlor des Chlorals der Sauerstoff des Alkalis eingetreten ist. Bis fernere Untersuchungen die Natur dieser Säure genauer ermittelt haben, kann man sie *Pteleysäure* nennen. Ihre Salze sind fast alle löslich, die von den Alkalien und alkalischen Erden gaben braune Lösungen, die nicht die reducirenden Eigenschaften der ähnlichen Verbindungen des Mesityl-Aldehyds besitzen. Diese Säure, so wie zwei andere Säuren, die durch Einwirkung des übermangansäuren Kalis auf Essiggeist entstehen (wobei anfangs ein ganz neutrales Salz erhalten wird, das bald hernach in Carbonat und ein Salz von anderer Säure zerfällt), sollen Gegenstand künftiger Abhandlungen seyn.

XI. *Ueber das Dumasin* ¹⁾, eine neue mit dem Kampher isomere Flüssigkeit;
von Robert Kane.

Bei der Destillation von essigsaurem Kalk erhält man neben dem Essiggeist eine geringe Menge eines empyreumatischen Oels, von dem ich mir bei Gelegenheit meiner früheren Untersuchungen so viel, als zur Ermittlung seiner Natur erforderlich war, verschaffen konnte. Ich bereitete damals den Essiggeist aus dem käuflichen essigsauren Kalk, welcher bei der Essigsäure-Fabrication aus der trocknen Destillation des Holzes gewonnen wird. Dieser ist braun und enthält immer etwas Kalk in Ueberschuß; ich weiß daher nicht, ob das Destillat aus ganz

1) Wünschenswerth wohl ein anderer, mit den üblichen Principien unserer Nomenclatur besser harmonirender Name. P.

reinem und weißem essigsauren Kalk ganz dasselbe seyn würde.

Der unreine Essiggeist ist braun, und sondert, beim Stehen, eine leichtere Schicht ab. Wäscht man das Ganze mit Wasser, so zieht dasselbe aus dieser oberen Schicht viel Essiggeist aus, und reducirt deren Volum fast auf die Hälfte. Wiederholtes Waschen mit frischem Wasser nimmt noch mehr Essiggeist fort. Was nun zurückbleibt destillire man, und theile es nach seinem Siedepunkt, der von 160° auf 260° F. steigt, in verschiedene Portionen. Die Portionen, welche zwischen 220° und 260° F. übergehen, giefse man zusammen und destillire sie abermals. Dadurch gelingt es, eine fast farblose Flüssigkeit abzusondern, die unverändert bei 248° F. siedet.

Diese Flüssigkeit ist Dumasin. Sie hat einen starken, durchdringenden, empyreumatischen Geruch, ähnlich dem eines ätherischen Oels, ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether. Mit Salpetersäure gekocht, liefert sie eine eigenthümliche Säure, die ich bis jetzt nicht analysirt habe.

0,301 Dumasin analysirt, gaben 0,283 Wasser und 0,858 Kohlensäure. Diefs liefert folgende Resultate:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	78,82	10	79,30
Wasserstoff	10,44	16	10,35
Sauerstoff	10,72	1	10,35
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Zur Controle dieser Analyse wurde folgende Bestimmung der Dichte des Dampfes gemacht:

Gewicht des dampfvollen Ballons	29,995 Grm.
- - luftvollen	29,360 -
Unterschied	<hr/> 0,635 -

Temperatur des Dampfs	330° F.
- der Luft	58° F.
Volum des Ballons	17,1 Kubikzoll
Luftdruckstand	2,2 -
Barometer	30,5 Zoll.

Hieraus ist die Dichte des Dampfs = 5,204, und das Gewicht von 100 Kubikzoll engl. bei 32° F. und 30 Zoll Barometerdruck = 170,81 Gran engl.

Die theoretische Dichte ist:

10 Vol. Kohle	= 8,4279
16 - Wasserstoff	= 1,1008
1 - Sauerstoff	= 1,1026

2) 10,6313

Theoretische Dichte = 5,3156.

Die Formel $C_{10}H_{16}O$ entspricht also 2 Volumen Dampf, und das Dumasin ist demnach identisch mit gewöhnlichem Kampher, nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in der Dampfdichte. Beide können als ein Oxyd von Terpenthinöl betrachtet werden.

So ist:

Ein Vol. Terpenthinöldampf	= 4,7643
Ein halb Vol. Sauerstoffgas	= 0,5513
	<u>5,3156.</u>

Die Beziehung dieser sonderbaren isomeren Substanz zum Kampher wird sehr wahrscheinlich durch den Körper, welchen sie in ihrer Reaction mit Salpetersäure liefert, näheren Aufschluss erhalten; sobald es meine Geschäfte erlauben, werde ich daher diesen einer genaueren Untersuchung unterwerfen.

XII. Ueber die Zuckersäure;
 von M. C. J. Thaulow¹⁾.

Die bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zucker, neben Kleesäure, entstehende eigenthümliche Säure ist seit Scheele's Zeit mehrmals der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Hr. Guerin-Varry fand sie gemäß der Formel $C_4H_6O_6$ zusammengesetzt, nach der sie die Bestandtheile von 1 At. Weinsäure und 1 At. Wasser enthielte. Er nannte sie Hydroxalsäure. Prof. Erdmann schloß aus der Analyse ihres Bleisalzes, daß sie identisch sey mit der von Hrn. Braconnot durch Schmelzung der gewöhnlichen Weinsäure erhaltenen, und von Hrn. Fremy Metaweinsäure genannten Säure. Diese Metaweinsäure ist im freien Zustande durch die Eigenschaft ausgezeichnet, durch Aufnahme von Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure überzugehen, und da Weinsäure und Hydroxalsäure gemeinschaftlich die Fähigkeit besitzen, mit Kali ein in Wasser schwerlösliches saures Salz zu geben, so gab dieß den HH. Erdmann und Liebig Veranlassung, beide für identisch zu halten. Später ist von Hrn. Hefs bewiesen worden, daß diese beiden Säuren, die Hydroxalsäure und die Weinsäure, wesentlich verschieden sind, und erstere die Zusammensetzung

$C_6H_8O_7$ besitzt²⁾. Mit Hrn. Hefs's Untersuchung sind aber die Abweichungen in den bisherigen Resultaten der Chemiker nicht erklärt; es blieb noch zweifelhaft, ob nicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder Stärke mehr als eine Säure gebildet werde. Dieß ist die Veranlassung zu den folgenden Versuchen gewesen.

1) Aus den Annal. d. Pharm. Bd. XXVII, vom Verfasser übersandt.

2) Diese Annal. Bd. XXXII S. 347.

Bei Darstellung der Zuckersäure ¹⁾ wurde auf folgende Weise verfahren. Die durch Kochen von Zucker mit verdünnter Salpetersäure nach der bekannten Vorschrift erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit kohlen-saurem Kalk versetzt, bis keine Zersetzung mehr stattfand, nach der Trennung vom kohlen-sauren Kalk der in der Auflösung befindliche zuckersaure Kalk durch neutrales essigsäures Bleioxyd zersetzt, und das niedergeschlagene schwerlösliche, zuckersaure Bleioxyd nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die wäßrige Säure wurde, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt war, mit überschüssigem Kali einige Zeit gekocht, wobei sich die Flüssigkeit stark bräunte und eine kleine Menge einer schwarzen, pulverigen Masse absetzte (Ulimsäure?). Nach dem Filtriren wurde das freie Kali mit Essigsäure neutralisirt, und alsdann von Neuem die Zuckersäure als zuckersaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde einige Zeit mit der Flüssigkeit erwärmt, da dieser sich alsdann besser auswaschen liefs. Das zuckersaure Bleioxyd wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene wäßrige Säure durch Eindampfen concentrirt. — Nach mehreren wiederholt angewendeten Methoden zur Darstellung der Säure gelangte ich nach dieser Methode am schnellsten zum Ziele.

Die ziemlich concentrirte Säure wurde zur Hälfte mit Kali gesättigt, und das nach einigen Tagen gebildete krystallisirte Salz durch Kochen mit etwas Blutkohle gereinigt. Auf diese Weise wurde ein schönes blendendweisses, krystallisirtes Salz erhalten.

0,920 Grm. des bei 100° getrockneten Kalisalzes lieferten beim Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure 0,321 Grm. schwefelsaures Kali = 0,173 Kali = 18,86 Procent.

1) Ueber die Benennung dieser Säure siehe Berzelius Lehrbuch der Chemie, Bd. VIII S. 25.

0,769 Grm. desselben Salzes, bei 100° getrocknet, lieferten ferner beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,817 Grm. Kohlensäure = 29,38 Proc. Kohlenstoff und 0,262 Grm. Wasser = 3,78 Proc. Wasserstoff ¹⁾).

Diese Resultate stimmen mit denen von Hrn. Hefs gefundenen überein, und führen zu folgender Formel:

	Berechnet.	Gefunden.	Analyse v. Hefs.
$C_{12} = 917,22$	29,403	29,38	28,52
$H_{18} = 112,31$	3,600	3,78	3,60
$O_{15} = 1500,00$	48,086	47,98	49,22
$KO = 589,92$	18,911	18,86	18,66
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
3119,45	100,000	100,00	100,00.

Die rationelle Formel für das Kalisalz ist hiernach außer allen Zweifel gesetzt; es handelt sich nur noch um die theoretische Zusammensetzung, und also um das Atomgewicht der mit dem Kali verbundenen Säure. — Das Kalisalz wird in einer stark sauren Flüssigkeit gebildet, und die Auflösung des Salzes reagirt stark sauer. Hr. Hefs nimmt daher an, daß dieses Salz ein saures Salz sey, daß es also 2 At. Säure enthalte und ferner 1 At. Wasser, nach welcher Ansicht die Zusammensetzung durch die Formel $2(C_6H_8O_7) + KO + H_2O$ ausgedrückt würde. Die Zusammensetzung der Säure würde hiernach $C_6H_8O_7$ seyn, und diese also eine isomere Verbindung der wasserfreien Schleimsäure bilden. Aus der Analyse eines Bleisalzes glaubt Hr. Hefs gleichfalls diese Zusammensetzung ableiten zu müssen.

Um das wahre Atomgewicht der Zuckersäure zu finden, bemühte ich mich andere Salze dieser Säure darzustellen; allein von den auflöslichen Salzen wollte, außer

1) Verbrennungen des Kalisalzes mit Kupferoxyd gaben 28,65 Procent Kohlenstoff, da ein Theil des Kalis mit Kohlensäure verbunden bleibt, während wiederholte Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd mit der ersten Analyse stimmten.

dem oben erwähnten Kalisalze, kein einziges krystallisiren, und die zu Atomgewichtsbestimmungen zweckmäßigen Salze, wie Silbersalze und einige andere, ließen sich, der leichten Zersetzbarkeit wegen, nicht anwenden, so wie überhaupt die Schwierigkeit, die namentlich Hr. Erdmann bei der Untersuchung dieser Säure gefühlt hat, darin liegt, daß die Säure sehr schwer krystallisirbare Salze bildet, während die schwer löslichen durch Wasser zersetzt werden, so daß schwierig Verbindungen von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte ich doch endlich auf folgende Weise zum Ziele:

Eine Auflösung des reinen krystallisirten Salzes wurde mit einem ziemlichen Ueberschuß von aufgelöstem essigsaurem Bleioxyd einige Zeit gekocht und alles zu einem dicken Brei eingekocht; es entwickelte sich während des Kochens eine Menge freier Essigsäure. Der schwere, etwas körnige Niederschlag wurde nun durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen essigsauren Bleioxyd und dem gebildeten essigsauren Kali befreit. Das erhaltene Bleisalz ließ sich leicht auswaschen, und war so unauflöslich, daß das Waschwasser kaum sichtbar von Schwefelwasserstoff gebräunt wurde.

0,770 Grm. des bei 100° getrockneten Bleisalzes lieferten beim Verbrennen 0,491 Grm. Bleioxyd und 0,095 Grm. metallisches Blei = 0,593 Bleioxyd = 77,014 Procent.

Ferner wurden beim Verbrennen desselben Bleisalzes mit Kupferoxyd erhalten von 1,028 Grm. Bleisalz 0,371 Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser, also 9,980 Proc. Kohlenstoff und 0,702 Proc. Wasserstoff.

In dem oben beschriebenen Kalisalze sind nach der Analyse 29,38 Kohlenstoff verbunden mit 18,86 Kali, also 914,220 Kohlenstoff mit 589,92 Kali oder 12 Atome Kohlenstoff mit 1 Atom Kali. In dem Bleisalze derselben Säure sind 9,98 Kohlenstoff verbunden

mit 77,014 Bleioxyd = 914,22 Kohlenstoff mit 69,725 Bleioxyd oder 12 Atome Kohlenstoff mit 5 Atomen Bleioxyd. Die Analyse des Bleisalzes führt demnach zu folgender Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{12} =$	917,220	10,133 9,980
$H_{10} =$	62,397	0,689 0,702
$O_{11} =$	1100,000	12,151 12,304
$5PbO =$	6972,500	77,027 77,014
	<hr/> 9052,117	<hr/> 100,000 100,000.

Das Bleisalz war völlig rein; um aber über die Zusammensetzung keinen Zweifel zu lassen, suchte ich das Salz mit der reinen Säure darzustellen; diese wurde nämlich mit einem Ueberschuß von aufgelöstem neutralem essigsaurem Bleioxyd auf dieselbe Weise behandelt, wie oben von dem Kalisalz angeführt ist, und so ein Bleisalz erhalten, welches genau die erwähnte Zusammensetzung hatte. 0,8175 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,629 Bleioxyd oder 76,991 Proc. Ferner wurden erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 9,99 Proc. Kohlenstoff und 0,700 Proc. Wasserstoff.

Also:

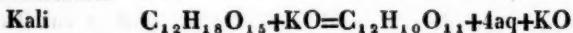
	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	10,113	9,990
H_{10}	0,689	0,700
O_{11}	12,151	12,319
$5PbO$	77,027	76,991
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000.

Aus diesen Resultaten geht offenbar hervor, daß, obgleich die Analysen vom Kalisalze vollkommen mit der Analyse von Hrn. Hefs übereinstimmen, das von Hrn. Hefs angenommene Atomgewicht der Zuckersäure doch nicht das richtige seyn kann. Das Kalisalz kann nämlich nicht als ein saures Salz angesehen werden, da im Bleisalz gleichfalls auf 12 At. Kohlenstoff, also auf

dieselbe Anzahl Säure-Atome, 5 At. Bleioxyd vorhanden sind.

Nach der von Hrn. Liebig aufgestellten Ansicht über die Constitution der organischen Säuren ¹⁾ führen die vorliegenden Data zu folgenden Schlüssen: Das Kalisalz enthält 1 At. Kali; dieses hat bei seiner Vereinigung mit der Säure 1 At. Wasser in der Säure vertreten; das Bleisalz enthält 5 At. Bleioxyd, und diese haben 5 At. Wasser in der Säure vertreten. Es müssen also 5 At. Wasser in der Säure in einem solchen Zustande vorhanden seyn, daß diese durch Metalloxyd ersetzt, vertreten werden können; sie müssen also außerhalb dem Radical seyn. Nach dieser Ansicht stimmen die Analysen vollkommen mit der Theorie:

Zuckersaures



Zuckersaures



Also Zucker-



Die Zuckersäure ist hiernach eine 5atomige Säure, d. h. eine Säure, die 5 At. Basis sättigt; ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{16} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{11} + 5\text{aq.}$, und ihr Atomgewicht also $2079,617 + 562,4 = 2642,017$.

Diese Resultate, zu denen meine mit aller Sorgfalt angestellten Untersuchungen geführt haben, sind wesentlich verschieden von denen der HH. Varry und Erdmann. Ich habe mich deshalb bemüht, durch eine genaue Revision der Arbeiten dieser beiden Herren, die Ursache zu diesen Differenzen ausfindig zu machen, und sehe mich jetzt in die unangenehme Nothwendigkeit versetzt, die gefundenen Irrthümer nachzuweisen und die angeführten Facta zu widerlegen.

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXVI Heft 2.

Hr. Varry führt in seiner Abhandlung ¹⁾ an, daß derselbe zwei Analysen von zuckersauren Salzen gemacht hat, nämlich eine Analyse von einem Bleisalz und eine von einem Zinksalz. Von diesen beiden Analysen leitet nun Herr Varry die Formel für die Säure ab, nämlich:

Säure im Bleisalz.	Säure im Zinksalz.
C 31,35	C 33,14
H 4,08	H 3,65
O 64,57	O 63,21
<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Vergleicht man diese Zahlenverhältnisse mit einander, so findet man den Kohlenstoff um 1,79 Proc. und den Wasserstoff um 0,43 Proc. variirend, welche Differenz aber viel zu groß ist, um die Analysen als richtig benutzen zu können, und um hieraus die Zusammensetzung der Säure abzuleiten. Daß das Mittel von diesen Analysen der Formel $C_4H_6O_6$ ziemlich nahe kommt, ist also ganz zufällig.

Hr. Varry beschreibt nicht, auf welche Weise das Bleisalz, mit welchem er die Analyse vorgenommen, dargestellt worden ist, so daß mir eine vergleichende Wiederholung der Analyse des Bleisalzes nicht möglich war. Dagegen habe ich aber das Zinksalz genau auf die von Hrn. Varry angeführte Weise dargestellt und der Analyse unterworfen. Reine Zuckersäure, und zwar die nämliche Säure, mit der das oben erwähnte 5atomige Bleisalz dargestellt war, wurde mit metallischem Zink gekocht, wobei sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung auflöste; nachdem der größte Theil der Säure gesättigt war, schied sich ein weißes, schweres Pulver aus, welches durch vorsichtiges Schlämmen mit Wasser vom überschüssigen metallischen Zink getrennt wurde.

Das so erhaltene zuckersaure Zinkoxyd war unlös-

1) Diese Annalen, Bd. XXIX S. 44.

lich in Wasser, und liefs sich daher gut auswaschen; in freier Zuckersäure war es sehr leicht löslich. Alles diefs stimmt ganz genau mit dem, was Hr. Varry über die Bildung und die Eigenschaften des hydroxalsäuren Zinkoxyds anführt.

Hr. Varry giebt aber für die Zusammensetzung dieses Zinksalzes an, entsprechend der Formel:

Säure	68,98	3 At. Säure	12 At. Kohlenstoff
Zinkoxyd	24,64	2 - Zinkoxyd oder	22 - Wasserstoff
			20 - Sauerstoff
Wasser	6,38	2 - Wasser	2 - Zinkoxyd
	<u>100,00.</u>		

Mit dieser von Hrn. Varry angeführten Zusammensetzung stimmt meine Analyse von demselben Salze durchaus nicht.

0,141 Grm. zuckersaures Zinkoxyd bei 100° getrocknet, lieferten beim Verbrennen in einem flachen Porcellanschälchen 0,041 Grm. oder 29,08 Proc. Zinkoxyd. — 0,090 Grm. auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,0262 Grm. oder 29,11 Proc. Zinkoxyd.

0,241 Grm. des nämlichen Salzes bei 100° getrocknet, lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,229 Grm. Kohlensäure = 26,28 Proc. Kohlenstoff und 0,0664 Grm. Wasser = 3,06 Proc. Wasserstoff.

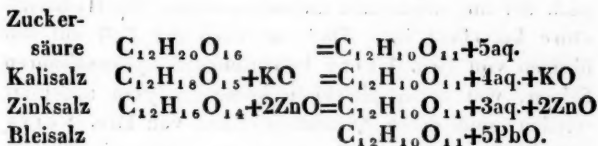
Es sind demnach in diesem Salz 26,28 Kohlenstoff verbunden mit 29,11 Zinkoxyd, d. i. 12 At. Kohlenstoff mit 2 At. Zinkoxyd. Die Analyse führt demnach zur Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	= 26,79	26,28
H_{16}	= 2,92	3,06
O_{14}	= 40,99	41,55
$2ZnO$	= 29,30	29,11
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Leider giebt Hr. Varry die bei der Elementar-Ana-

lyse gefundenen Zahlen nicht an, so dafs ein möglicher Rechnungsfehler nicht nachzuweisen ist. Ferner weifs man auch nicht, ob die 2 At. Wasser, welche Hr. Varry in dem Zinksalz annimmt, wirklich als Wasser abgeschieden und bestimmt wurden, oder ob diefs eine blofse Annahme ist, um die gefundene Zusammensetzung des Salzes mit der angenommenen Zusammensetzung der Säure in Einklang zu bringen. Gesetzt auch, dafs die 2 At. Wasser, welche durch 2 At. Zinkoxyd ausgeschieden sind, bei gewöhnlicher Temperatur in der Verbindung geblieben wären, so hätte Hr. Varry dennoch 27,2 Procent Zinkoxyd finden müssen. Bekanntlich wird der Sauerstoff in den organischen Verbindungen nicht direct bestimmt; es ist daher einleuchtend, dafs bei Bestimmung der quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile einer Säure, welche nicht für sich analysirt werden kann, ein grofser Fehler, aus einer ungenauen Bestimmung der Menge der Basis in dem zu analysirenden Salze, entstehen kann.

Vergleicht man die Zusammensetzung des hier beschriebenen Zinksalzes mit der Zusammensetzung des oben angeführten Kali- und Bleisalzes, so ergibt es sich, dafs das Zinksalz ein 2atomiges zuckersaures Zinkoxyd ist, und dafs 2 At. Zinkoxyd 2 At. Wasser in der Säure vertreten haben.



Durch alle bis jetzt beschriebenen Versuche war ich schon zu der Ueberzeugung gekommen, dafs die von Hrn. Varry angegebene Zusammensetzung der Zuckersäure auf einem Irrthum beruhe, als ich durch die Güte des Hrn. Liebig das von Hrn. Varry selbst darge-

stellte hydroxalsaure Ammoniak erhielt, um durch eine genaue Analyse die Zusammensetzung dieses Salzes auszumitteln. Das Ammoniaksalz wurde lufttrocken analysirt.

0,332 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,386 Grm. Kohlensäure = 32,14 Proc. Kohlenstoff und 0,174 Grm. Wasser = 5,82 Proc. Wasserstoff. Dieß entspricht dem Verhältniß von 12 At. Kohlenstoff zu 26 At. Wasserstoff. Die Auflösung des Ammoniaksalzes reagirt sauer; es enthält 1 Aeq. Ammoniak und 1 At. Wasser. Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach also:

	Berechnet.	Gefunden.	Nach Hrn. Varry's Formel berechnet.
C ₁₂	32,11	32,14	27,63
H ₂₆	5,68	5,82	5,64
O ₁₆	56,01	55,84	58,73
N ₂	6,20	6,20	8,00
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Wenn man bedenkt, daß das Ammoniaksalz von Hrn. Varry's eigener Hand dargestellt, und also wirklich das von ihm beschriebene Salz war, so ist einleuchtend, daß Hr. Varry die Zusammensetzung dieses Salzes unmöglich durch die Analyse gefunden haben kann, sondern daß vielmehr die angegebene Zusammensetzung nach der angenommenen Zusammensetzung der Hydroxalsäure berechnet ist. Dieß ist auch der Fall mit den übrigen von Hrn. Varry beschriebenen hydroxalsauren Salzen, von denen gleichfalls keine Analysen angeführt werden, und deren Zusammensetzung von Hrn. Varry also falsch angegeben ist.

Das zuckersaure Ammoniak ist dem oben beschriebenen zuckersauren Kali analog zusammengesetzt, indem 1 At. Kali durch $N_2 H_6 + H_2 O = N_2 H_8 + O$ ersetzt ist, wie dieß bekanntlich in allen Ammoniaksalzen der Fall ist.

Zuckersaures Kali $C_{12}H_{18}O_{15} + KO$

Zuckersaures Ammoniak $C_{12}H_{18}O_{15} + N_2H_8 + O$.

Es bleibt mir nun noch übrig, die Resultate des Hrn. Erdmann ¹⁾ mit den meinigen zu vergleichen, und die möglichen Ursachen zu den Differenzen nachzuweisen.

Hr. Erdmann leitet die Zusammensetzung der beschriebenen Säure von zwei Analysen ab, die derselbe mit zwei Bleisalzen vorgenommen hat, von denen Hr. Erdmann selbst anführt, daß diese Salze Gemenge verschiedener Sättigungsstufen waren, von denen indessen wenigstens das eine nur wenig von der Zusammensetzung eines neutralen Salzes abwich. Die beiden Bleisalze wurden auf gleiche Weise dargestellt, nur wurde das eine bei Siedhitze gefällt. Dieses Salz ist offenbar als das mit mehr constanter Zusammensetzung zu betrachten. Bei der Analyse dieses Salzes fand Hr. Erdmann folgende Zahlen:

0,362 Grm. lieferten beim Verbrennen 0,225 Grm. Rückstand mit 0,045 Blei, entsprechend 63,121 Procent Bleioxyd.

1,006 Gramm gaben ferner beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,498 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Salzes, so ist diese in 100 Theilen:

Kohlenstoff	13,69
Wasserstoff	1,26
Sauerstoff	21,95
Bleioxyd	63,12
	<hr/> 100,00.

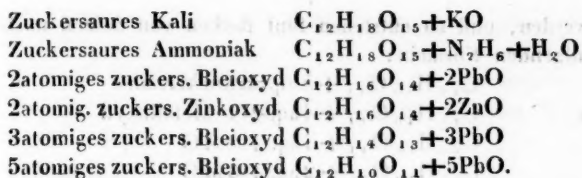
Diese procentische Zusammensetzung kommt in der That der procentischen Zusammensetzung des neutralen weinsauren Bleioxyds ziemlich nahe; nur enthält das weinsaure Salz weniger Bleioxyd, nämlich 62,66 Proc.

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXI Heft I.

Hr. Erdmann selbst führt an, mehrmals Bleisalze mit 64 Proc. Basis erhalten zu haben. Man sieht leicht, daß dieß das 3atomige zuckersaure Bleioxyd ist, dessen procentische Zusammensetzung ziemlich nahe mit der des weinsauren Bleioxyds übereinkommt, weshalb diese Verwechslung möglich ist, wenn man von den zuckersauren Salzen nur dieß einzige Salz der Analyse unterwirft. Hätte Hr. Erdmann alle Bleisalze, die ihren Eigenschaften nach auf eine constante Verbindung schließen ließen, mit Kupferoxyd verbrannt, so würde derselbe gefunden haben, daß diese Salze für jedes At. Bleioxyd 2 At. oder 1 Aequivalent Wasserstoff weniger enthielten, und zwar auf dieselbe Anzahl Kohlenstoff-Atome. Nach den seitherigen Ansichten über die Zusammensetzung der Salze war es unmöglich, in die zahlreichen Verbindungen der Zuckersäure Klarheit zu bringen.

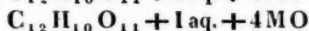
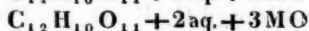
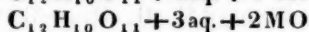
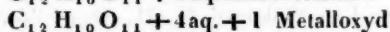
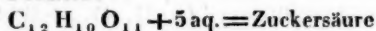
Wenn ein anderer Chemiker zufällig das 4atomige Bleisalz analysirt hätte, so würde derselbe ganz sicher behauptet haben, daß die Säure aus $C_3H_3O_3$ bestehe, und also Citronsäure sey, oder doch mit dieser isomer, da das 4atomige zuckersaure Bleioxyd sich zufällig durch 4 theilen läßt, wie weiter unten gezeigt werden soll. Man sieht leicht, daß Irrthümer dieser Art unvermeidlich waren. Hr. Erdmann hat die meisten Bleisalze der Zuckersäure unter Händen gehabt. Das Bleisalz, aus welchem die Zusammensetzung der Metaweinsäure abgeleitet wurde, ist offenbar das 3atomige; außer diesem Salze führt Hr. Erdmann als constante Verbindungen an, ein Bleisalz mit 52,65 Proc. Basis und ein anderes mit 77 Proc. Basis. Das erstere ist das 2atomige und das letztere das 5atomige. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd würde Herr Erdmann bei dem ersten Salz $C_{12}H_{16}O_{14}$ und bei dem zweiten Salz $C_{12}H_{10}O_{11}$ gefunden haben, wie ich selbst dieß bei meinen Analysen gefunden habe.

Von den zuckersauren Salzen sind nun folgende untersucht:



Diese Zahlenverhältnisse sind der directe Ausdruck der Analysen. Da hiernach die Zuckersäure fünf Reihen von Salzen bilden kann, so ist es klar, daß man, von der Ansicht der sauren und basischen Salze ausgehend, eine ganz verschiedene Zusammensetzung der Säure finden wird, je nachdem man ein Salz aus der einen oder der anderen Reihe untersucht; es entstehen alsdann isomere Verbindungen verschiedener Art. So ist z. B. nach dieser Ansicht im 2atomigen Salz die Säure wasserfreie Schleimsäure; im 4atomigen Salz ist die Säure Citronsäure (Berzelius); im 5atomigen Salz ist die Säure wasserfreie Citronsäure (Liebig). Dieß kann aber nur scheinbar seyn, da wir sonst in jedem Salz von derselben Säure einen ganz neuen Körper hätten. Die chemische Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche einen Körper mit bestimmten Eigenschaften bildet, der sich mit andern Körpern chemisch verbinden kann, und von diesen getrennt, mit seinen vorigen Eigenschaften wieder auftritt, diese Verbindung muß fest und unveränderlich seyn, d. h. das Radical dieser Verbindung muß unveränderlich seyn. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Salze der Zuckersäure ergibt sich als unveränderliches Radical für diese Säure die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{11}$, welche mit 5 At. Wasser verbunden ist; welches Wasser aber in einem eigenthümlichen Zustande darin enthalten ist, ähnlich wie das basische Wasser in den verschiedenen Phosphorsäuren und phosphorsauren Salzen. Die 5 At. Wasser der Zuckersäure können theilweise oder vollständig durch Metalloxyde vertreten

werden, und so entstehen fünf Reihen von Salzen nach folgenden Formeln:



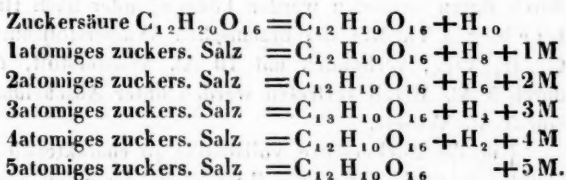
Das Atomgewicht der Säure bleibt unverändert, wenn es z. B. auch gelingen sollte durch Silberoxyd oder durch eine andere Basis noch 1 At. Wasser in der Säure zu vertreten, die Zusammensetzung würde dann $C_{12}H_8O_{10} + 6aq. = C_{12}H_{10}O_{11} + 5aq. = C_{12}H_{20}O_{16}$ seyn. Man sieht leicht, daß nach dieser Theorie die verschiedenen Verbindungen der nämlichen Säure mit den Basen sich einfach an einander reihen lassen, während nach der andern Ansicht ein beständiger Streit über Isomerien stattfinden muß.

Die scheinbare Anomalie in der Zusammensetzung der Zuckersäure als eine Säure, die 5 At. Basis sättigt, verschwindet bei Betrachtung folgender Zusammenstellung:

(Liebig) Mekkonsäure	$C_{14}H_2O_{11} + 3aq.$ oder $3MO$
(Liebig) Citronsäure	$C_{12}H_{10}O_{11} + 3aq.$ oder $3MO$
(Dumas) Orcin	$C_{36}H_{16}O_3 + 5aq.$ oder $5MO$
Zuckersäure	$C_{12}H_{10}O_{11} + 5aq.$ oder $5MO$

In den oben erwähnten Salzen der Zuckersäure bildet das Bleioxyd die Salze mit der größten Menge Basis, während das Kali, das Ammoniak oder vielmehr das Ammoniumoxyd und das Zinkoxyd nur Salze mit einem Atom oder höchstens mit 2 At. fixer Basis bilden. Um dieß zu erklären, muß man, der Ansicht des Hrn. Liebig folgend, die Ursache in der verschiedenen Leichtigkeit suchen, mit welcher die Metalloxyde ihren Sauerstoff abgeben, so daß das abgeschiedene Wasser eigentlich erst gebildet wird durch den Sauerstoff des Metalloxyds und den Wasserstoff der Säure. Ein Theil des Wasserstoffs der Säure muß also außerhalb des Radi-

cals seyn, und von der Anzahl der Atome hängt die Fähigkeit der Säure ab, sich mit einem Atom oder mit mehreren Atomen Metall zu verbinden. Die organischen Säuren bilden, nach dieser Ansicht, eine Art von Wasserstoffsäuren.



In der Zuckersäure sind offenbar von den 20 At. Wasserstoff 10 At., also die Hälfte, in einem anderen Zustande enthalten, wie die übrigen 10 At., welche dem unveränderlichen Radical angehören ¹⁾. Bei der Vereinigung mit einem Metalloxyd tritt 1 Aequivalent Metall an die Stelle von 1 Aequivalent oder 2 At. Wasserstoff, und der Sauerstoff des Metalloxyds bildet mit diesem Wasserstoff Wasser, welches abgeschieden wird; dieses Wasser bleibt mitunter als Krystallwasser in der Verbindung, kann dann aber allemal bei höherer Temperatur ausgetrieben werden.

Ob diese Betrachtungsweise die richtige sey, wird die Zukunft entscheiden; sie erklärt wenigstens, wie mir scheint, genügend, warum das Bleioxyd, das Silberoxyd mehr Wasser auszuschcheiden im Stande sind, wie die Alkalien, die doch, nach dem früheren Begriff der Neutralität, gerade die stärksten Basen seyn sollten. Die Ausscheidung des Wassers bei der Verbindung der Säure mit mehr Basis ist Factum, und dieß läßt sich namentlich bei den Salzen der Zuckersäure schön verfolgen; es

1) Wenn die Zuckersäure eine Wasserstoffsäure ist, so wäre eigentlich der Wasserstoff das Radical, und die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{16}$ der z. B. dem Chlor entsprechende Bestandtheil; die Salze wären Analoga entweder von Doppelchloriden oder von einfachen Chloriden mit dem zusammengesetzten Radical $nH_2 + (5-n)M$. P.

ist also unsere Aufgabe zu erklären, auf welche Weise dieß vor sich geht.

Aus der vorhergehenden theoretischen Entwicklung geht hervor, daß das Radical der Zuckersäure ist $C_{12}H_{10}O_{11}$ verbunden mit 5 At. Wasser, welche nur durch Basen vertreten werden können, oder nach Hrn. Liebig's Theorie der organischen Wasserstoffsäuren $C_{12}H_{10}O_{16}$, verbunden mit 10 At. Wasserstoff, die durch 5 At. Metall vertreten werden unter Abscheidung von 5 At. Wasser.

Um die Zuckersäure vollständig zu charakterisiren, bleibt mir noch übrig, die Reactionen derselben anzuführen; diese sind die nämlichen, welche Hr. Guerin Varry von der *acide oxalhydrique* angiebt. Hr. Varry scheint alle Versuche hierüber mit großer Sorgfalt und großer Zeitaufopferung angestellt zu haben, die Elementar-Analysen ausgenommen.

Die Auflösung der Zuckersäure, die bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte, hat einen angenehm sauren Geschmack und röthet stark Lackmus. Die Salze mit 1 At. fixer Basis sind mehr oder weniger leicht auflöslich in Wasser, die mit mehreren Atomen fixer Basis sind schwer löslich bis unlöslich in Wasser. In freien Säuren, namentlich in freier Zuckersäure sind alle löslich; bei den Salzen mit mehreren Atomen fixer Basis gehört natürlich viel mehr Säure dazu, um sie aufzulösen, da erst ein 1atomiges Salz gebildet wird, welches sich dann in der überschüssigen Säure auflöst. Mit Kali bildet die Zuckersäure ein in 4seitigen Prismen mit gerader Endfläche krystallisirendes Salz, dessen Auflösung sauer reagirt; wird eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so wird das Silberoxyd nach und nach reducirt; beim Erhitzen geschieht dieß sogleich. Mit Barytwasser und Kalkwasser bringt die Zuckersäure weißse Niederschläge hervor, die bei überschüssiger Säure wieder verschwinden; daher entsteht in den

den Auflösungen von Chlorbarium und Chlorcalcium kein Niederschlag durch freie Zuckersäure. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Zuckersäure zersetzt in Klee- säure, Kohlensäure und Wasser; durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser.

Wird freie Zuckersäure mit einigen Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht kein Niederschlag; beim Erhitzen wird aber das Silberoxyd reducirt, und wenn vorher einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, so legt sich das metallische Silber als ein schöner Metallspiegel an das Glas und versilbert dasselbe in einigen Augenblicken vollständig. Durch diese Eigenschaft, so wie durch das Verhalten gegen Kali, Kalk, Baryt und Bleioxyd ist die Zuckersäure leicht zu erkennen, und von den übrigen organischen Säuren zu unterscheiden.

XIII. *Ueber die subjectiven Complementarfarben;* *von G. Th. Fechner.*

(Schluss von S. 245.)

Zweiter Abschnitt. Ueber die Erklärung der Complementarfarben, welche nach Anschauung gegebener Farben entstehen.

Sowohl Lehot, als Plateau, als Osann sind durch ihre Versuche zu dem Schlusse geführt worden, dass die frühere Erklärung dieser Farben, zufolge welcher das Auge durch längeres Betrachten einer Farbe minder empfänglich für deren Empfindung, durch längere Abwesenheit derselben dagegen um so empfänglicher dafür werde, unzulänglich sey. Die beiden erstgenannten Beobachter substituiren ihr die Ansicht, dass diese Farben aus

einem entgegengesetzten Zustande entstehen, welchen die Netzhaut nach Aufhören der directen Eindrücke freiwillig annimmt. Indefs abgesehen davon, daß man nicht recht einsieht (weder nach den Vorstellungen der Emanations-, noch der Undulationstheorie), in wiefern Complementarfarben ein Verhältniß der Entgegensetzung zu einander haben sollen, halte ich auch nach Erfahrungsgründen die alte Ansicht bis jetzt noch für die genügere.

Die Versuche, welche gegen dieselbe und für die neue Ansicht angeführt werden, sind folgende:

1) Wenn man, nachdem man ein rothes Feld starr angesehen, die Augen nach einem schwarzen Grunde wendet, so sieht man ein grünes Feld, dessen Farbe aber in's Schwärzliche zieht (Lehot). — Die complementäre Farbe tritt nicht bloß hervor, wenn das farbige Papier auf weißem Grunde liegt, sondern auch, wenn dieser schwarz ist, und das farbige Papier nach anhaltendem Betrachten weggezogen wird. Im letzteren Falle erscheint die complementäre Farbe nicht mit der Helligkeit, wie im ersteren, jedoch immer mit einer solchen Intensität, daß sie deutlich wahrgenommen werden kann (Osann).

Bei diesen Versuchen nun, sagt man, wo man das Auge, nach Betrachten des Farbenflecks, auf einen schwarzen Grund richtet, kommt ja gar kein weißes Licht in's Auge, an welchem die subjective Zerlegung in einen empfundenen und nicht empfundenen Theil vor sich gehen könnte, mithin muß sich (wenigstens nach Plateau und Lehot) die Complementarfarbe im Auge selbstständig entwickeln.

Hiegegen ist Folgendes zu erwiedern: Wir kennen keinen schwarzen Grund, welcher gar kein weißes Licht zurückzuwerfen vermöchte. Auf dem schwärzesten Körper können wir noch mit Leichtigkeit dessen Unebenheiten unterscheiden, zum Beweise einer ungleichförmigen Zurückwerfung, die darauf statt hat. Man lasse ferner

auf die schwärzeste Oberfläche, die man sich verschaffen kann, im finstern Zimmer durch ein Loch des Fensterladens directes Sonnenlicht fallen, so wird der Fleck, den dieses auf der Oberfläche beleuchtet, ohne Vergleich lichter erscheinen, als die Umgebung, was nicht der Fall seyn könnte, wenn das Schwarz nicht noch eine ansehnliche Menge Licht zurückzuwerfen vermöchte.

Dafs man also wirklich befugt sey, das auf schwarzem Grunde erscheinende Nachbild aus der subjectiven Zerlegung des von ihm noch zurückgestrahlten weissen Lichts abzuleiten, geht aus dem Umstande hervor, auf den man sein Augenmerk bisher nicht gerichtet hat, dafs bei dem angeführten Versuche das Nachbild wirklich *dunkler* als der übrige schwarze Grund erscheint, als ein *vertieftes*, mit der Complementarfarbe nūancirtes Schwarz, so dafs es also gerade so ist, als wenn das weisse Licht, was der schwarze Grund allenthalben noch in schwachem Grade zurückwirft, an der Stelle des Nachbildes, wirklich einen Antheil lichtgebender Farbenstrahlen verloren hätte. Das Umgekehrte ist der Fall, wenn die Betrachtung des objectiven Farbenflecks nicht, wie vorhin angenommen, auf schwarzem, sondern auf weissem geschähe, bevor man das Auge von ihm auf den schwarzen Grund richtet. In diesem Falle erscheint das complementäre Nachbild *heller*, als der schwarze Grund, auf dem man es betrachtet, was sich sehr wohl nach der früheren Ansicht erklärt, wenn man berücksichtigt, dafs der weisse Grund die Empfindlichkeit für alle, der Farbenfleck blofs für gewisse Farbenstrahlen schwächen mufs.

2) Beweisender für die neuere Ansicht scheint folgende Thatsache: Man erblickt die zufälligen Farben vollkommen in der vollständigsten Dunkelheit, also auch dann, wenn keine Lichtstrahlen vorhanden sind welche, die Empfindung der complementären Farbe bewirken könnten (Plateau).

Plateau bezieht sich hiebei auf Versuche, wo man,

nach Betrachtung einer objectiven Farbe, das Auge verschließt oder in den vollkommen verdunkelten Raum eines finstern Zimmers richtet. In der That zeigt sich das subjective Nachbild auch hier, gewöhnlich nicht unmittelbar deutlich nach Schluß der Augen, wo die, durch die Schließung selbst hervorgebrachte, Unruhe des Auges, so wie auch eine Complication mit der anfänglichen Fortdauer des objectiven Eindrucks das subjective Nachbild zu verwischen oder aufzuheben scheint, wohl aber, nachdem man das Auge einige Zeit ruhig gehalten.

Ich selbst will zu dieser Erfahrung noch eine andere fügen, die dasselbe, als Plateau's Versuch, zu beweisen scheint. Man setze in das mit einer Oeffnung des Ladens versehene finstere Zimmer eine monochromatische Lampe ¹⁾, verdecke das Loch mit einem gelben Glase, und schaue eine Zeit lang durch dieses Loch mit fest darauf fixirten Augen nach dem Himmel. Der primäre gelbe Farbeneindruck, den die gelbe Oeffnung gewährt, ruft einen complementären violetten hervor, welcher sich wirklich, nach Abwendung von dem Loche, auf einer weißen Tafel, die, im finstern Zimmer stehend, bloß von dem homogen gelben Lichte erleuchtet wird, mit vollkommener Deutlichkeit darstellt, selbst auch dann, wenn man das Loch im Laden nun ganz schließt, damit nicht das gelbe Glas (als nicht homogen gefärbt) noch etwas fremdes Licht durchlasse.

Um diese Erfahrungen in ihr richtiges Licht zu stellen, ist nöthig, zuvor einen Blick auf die subjective Seite des Sehens zu werfen.

- 1) Mir dient dazu ganz einfach eine Untertasse voll Baumwolle, welche durch und durch mit Kochsalz eingerieben und dann mit Weingeist angefeuchtet ist. Die der gelben Flamme noch beigemengten fremden Strahlen werden durch ein gelbes Glas absorbirt. Man erhält mit dieser Vorrichtung eine viel größere Lichtmenge, als mittelst einer Dochtlampe, was bei der großen Schwäche dieses Lichts oft erwünscht ist.

Es kann nicht in Abrede gestellt werden, daß im Auge auch unabhängig von äusseren Lichteinwirkungen eine Entwicklung von Licht oder vielmehr von Lichtempfindung stattfinden kann. Jeder Schlag in's Auge, wo wir Funken sprühen sehen, die Druckfiguren Purkinje's und so viele andere Phantasmen, die wir hervorbringen können, indem wir das geschlossene Auge in gewisse abnorme Verhältnisse setzen, lehren dies¹⁾. Ja bei einiger Aufmerksamkeit wird man selbst finden, daß, wenn man die Augen schließt, sey es auch in einem ganz finstern Zimmer, ohne übrigens das Auge in seinen natürlichen Verhältnissen zu stören, doch weder eine absolute, noch gleichförmige Dunkelheit in demselben vorhanden ist, sondern daß die Dunkelheit sich mit formlosem Lichtstaub oder Lichtdunst gleichsam durchzogen zeigt, oder wenigstens in meinem Auge reichlich genug vorhanden ist. Purkinje drückt sich hierüber bezeichnend so aus: »es schwebt in der Dunkelheit ein Chaos von schwachem Lichte,« was sich übrigens zu mannichfachen Figuren gruppiren kann. Unstreitig kann man nicht annehmen, daß in diesen Fällen eine objective Lichtmaterie im Auge thätig sey; sondern dieselbe organische Energie oder Kraft des Auges, welche, sonst gegen den Reiz des äusseren Licht-Agens reagirend, die Empfindung des gewöhnlichen Sehens hervorbringt oder mit dieser Empfindung selbst zusammenfällt, ist auch fähig, auf manche andere Weise von Innen aus angeregt zu werden, ja die Erscheinung des Licht-Chaos im geschlossenen ruhigen Auge lehrt, daß sie in gewissem Grade beständig von selbst angeregt ist. Jede verschie-

1) Der Vermuthung Osann's (diese Ann. Bd. XXXII S. 74), daß diese Erscheinungen von gleichem Ursprunge seyen, als die Phosphorescenzerscheinungen durch Insolation, möchte wohl nicht leicht Jemand geneigt seyn beizupflichten. Die dagegen sprechenden Gründe scheinen mir zu sehr sich von selbst darzubieten, um eine Erörterung derselben hier nöthig zu finden.

dene Farben-Empfindung setzt nun eine verschiedene Actions- oder Reactionsweise des Auges voraus; denn wenn das Auge nur mit und durch seine Reaction das Licht empfindet, so kann diese Reaction für die verschiedenen Empfindungen nicht dieselbe seyn.

Dies vorausgeschickt, wird sich das Verhalten des Auges hinsichtlich der Entstehung der Complementarfarben so darstellen lassen: Die Netzhaut wird an den Stellen, wo sie eine Zeit lang einen gewissen Farben-Eindruck erfahren oder eine gewisse Farben-Reaction geäußert hat, für einige Zeit nachher unfähiger, auf das Ursächliche dieser Farben zu reagiren, dagegen desto fähiger, diejenigen Farben-Reactionen zu äußern, hinsichtlich deren sie unthätig war, hinsichtlich deren sie ausgeruht hat, *sey übrigens das Ursächliche, was das Auge zur Farbe anregen will, in oder außer dem Auge.* Hiedurch erklärt sich sehr wohl, in Uebereinstimmung mit der früheren Ansicht, wie das an sich zur Lichtentwicklung fähige, ja stets in einiger Lichtentwicklung begriffene Auge auch, wenn gar kein äußeres Licht mehr in dasselbe dringt, doch die Complementarfarben entwickeln kann.

Man wird also nach dieser Ansicht den Antheil eines, im Auge selbstthätig entwickelten Lichts (oder vielmehr einer von Innen aus angeregten Lichtempfindung) an der Erscheinung der Complementarfarben gern zugeben können und zugeben müssen; nur wird man diese Lichtentwicklung nicht erst als überhaupt hervorgerufen durch den vorherigen primären Eindruck zu betrachten haben, sondern als beständig im Auge vorhanden, und nur erhöht oder vermindert, je nachdem das organische Vermögen dazu, durch vorherige Ruhe oder starke objective Nöthigung zu derselben Entwicklung, gestärkt oder erschöpft ist.

In Uebereinstimmung hiemit ist, daß auch im geschlossenen Auge das complementare Nachbild eines far-

bigen Gegenstandes, den man auf schwarzem Grunde betrachtet hat, auf das Entschiedenste dunkler als der übrige Grund des Auges erscheint. Die Erscheinung verhält sich also gerade so, als wenn in diesem Falle das innere Licht sich eben so in einen empfundenen und nicht empfundenen Theil zerlegte, als bei offenem Auge das äußerliche. Während sich das Nachbild selbst verdunkelt zeigt, zeigt sich zugleich in dessen Umgebung eine Erhellung, wie sie sonst im ruhigen geschlossenen Auge nicht empfunden wird; ein Beweis, daß der durch vorherige Betrachtung des Schwarz ausgerubte Theil der Netzhaut wenigstens relativ an Empfindlichkeit für das innere Licht, oder, wenn man es anders ausdrücken will, an Fähigkeit, inneres Licht zu entwickeln, gewonnen hat!). Ich sehe in der That nicht recht ein, wie die neue Ansicht, welche die Complementarfarben durch eine bloß positive Entwicklung von Lichtempfindung nach vorausgegangener anderer Lichtempfindung erklären will, und eine Ermüdung des Auges als Erklärungsprincip nicht statuirt, bei diesem Versuche etwas anderes erwarten könnte, als gerade umgekehrt ein helles Farbenbild im dunkelbleibenden Grunde des Auges. Auch wird die neue Ansicht durch den Umstand, daß Weiß, auf Schwarz angesehen, nicht wieder ein weißes Nachbild giebt, in Widerspruch mit sich selbst gesetzt; denn wenn auf Betrachtung eines zusammengesetzten Roth ein grünes, und auf Betrachtung eines zusammengesetzten Grün ein rothes selbstständig im Auge entwickeltes Nachbild folgt, so fordert doch wohl die Consequenz anzunehmen, daß eine Zusammensetzung von Roth und Grün, d. i. Weiß, als Nachbild eine Zusammensetzung von Grün und Roth,

- 1) Wofern man ein Farbenobject auf *weißem*, statt auf schwarzem Grunde betrachtet hat, zeigt sich im geschlossenen Auge das complementare Nachbild aus begreiflichem Grunde heller, als der übrige Grund des Auges, der nämlich jetzt für *alle* Farbenstrahlen ermüdet ist.

d. i. auch Weiß, geben sollte, dagegen wir ein dunkles Nachbild wahrnehmen (was nach der älteren Ansicht durch eine Ermüdung des Auges für *alle* Farbenstrahlen erklärlich wird). Man kann hierauf nicht entgegnen, daß Roth und Grün in ihrer Verbindung zu Weiß vielleicht eine eigenthümliche hemmende Wirkung in Betreff der selbstständigen Entwicklung ihrer Nachbilder auf einander äußern; denn wir sehen ja sonst, daß das Nachbild einer zusammengesetzten Farbe sich stets so verhält, wie eine Zusammensetzung der Nachbilder der einfachen Farben; was aber hat Weiß vor anderen Farbenzusammensetzungen voraus?

Uebrigens mag es nach diesen Erörterungen wohl zugegeben werden, daß bei den complementären Nachbildern auch das innere Licht des Auges selbst in den Fällen, wo dieses offen bleibt, Antheil an der Erscheinung hat, indem die Fähigkeit für die Reaction gegen das innere und äußere Ursächliche des Lichts stets gleichzeitig wächst und abnimmt. Da indess das innere Licht immer beträchtlich schwächer ist, als das äußere, was der helle Tag gewährt, sey es auch nur von einem schwarzen Grunde, so ist unstreitig jenes bei den Complementarfarben, welche bei offenem Auge im Tageslichte entstehen, hauptsächlich in Rücksicht zu ziehen.

3) Wenn man ein rothes Object angeschaut hat und dann die Augen auf einen gelben Grund richtet, oder wenn man ein grünes Object angeschaut hat und die Augen auf einen blauen Grund richtet, wird man erstern Falls ein schön gelblichgrünes, letzteren Falls ein schön violettes Nachbild sehen; da doch der Grund erstern Falls kein Grün, letzteren Falls kein Roth zur Complementarfärbung liefert, die mithin im Auge sich selbstständig bilden muß (*Plateau in den Annal. de chim. et de phys. T. LVIII p. 352*).

Alle Schwierigkeit, diesen Versuch nach der älteren Ansicht zu erklären, dürfte verschwinden, wenn man

theils berücksichtigt, daß alle Farben, die wir anwenden, außer ihrem eigenthümlichen Farbenlichte auch noch mehr oder weniger weißes Licht beigemischt enthalten, theils auf das im Auge beständig vorhandene innere Licht Rücksicht nimmt. Die Complementarfarbe des Farbenflecks, welche hieraus entsteht, mischt sich mit der eigenthümlichen Farbe des Grundes.

4) Man betrachte ein rothes Feld und ein grünes Feld, die neben einander auf schwarzem Grunde liegen, etwa 1 Minute lang so, daß man abwechselnd etwa 1 Secunde die (mit einem schwarzen Punkt bezeichnet) Mitte des einen, dann des anderen Feldes betrachtet. Schließt man die Augen, so erscheint das Nachbild, was aus der Superposition beider einzelner Nachbilder hervorgeht ¹⁾, schwarz (Plateau, *Annal. de chim. et de phys. T. LVIII p. 386*).

Aus diesem Versuche zieht Plateau den Schluß, daß zwei subjective Farben, die zu einander complementär sind, Schwarz geben, was ihm ein Beweis ist, daß sie wirklich eine entgegengesetzte Natur als die objectiven Farben haben, die, wenn sie complementär sind, zusammen Weiß geben.

Es leuchtet inzwischen ein, daß dieser Versuch im Grunde nur eine andere Form dessen ist, wo man gleich eine *Zusammensetzung* aus beiden Complementarfarben, nämlich Weiß betrachtet hat, und ein dunkles Nachbild erhält, was sich nach der alten Ansicht von selbst versteht. Direct geht die Falschheit von Plateau's Folgerung daraus hervor, daß, wenn man die Farbenfelder abwechselnd, auf Plateau's Weise, auf *weißem*, statt auf *schwarzem* Grunde betrachtet hat, dann das Bild,

- 1) Neben diesem (mittleren) Nachbilde finden sich noch zwei andere mit den Complementarfarben der Felder gefärbte, die daher rühren, daß, während ein Feld fixirt wird und sein Bild nun den Axenpunkt der Netzhaut giebt, das andere Feld zugleich auf einen Seitenthail der Netzhaut sein Bild wirft.

was aus der Superposition beider Nachbilder hervorgeht, *heller* als der übrige Grund des Auges ist, was wiederum nur eine directe Folgerung der alten Ansicht ist.

5) Man betrachte hinreichend lange ein kleines Stück rothen Papiers auf einem schwarzen Grunde, und richte dann die Augen auf ein großes Stück desselben rothen Papiers, so wird der Raum, den das Bild des kleinen Papiers einnimmt, schwärzlich, ohne Beimischung von Roth, erscheinen (Plateau).

Schon Prof. Osann (diese Annalen, Bd. XXXVII S. 292) hat sich gegen den nicht minder sonderbaren Schluss ausgesprochen, den Plateau aus diesem an sich ganz richtigen Versuche zieht, daß nämlich die subjectiven farbigen Eindrücke die objectiven complementären Eindrücke zerstören, und hat die richtige Erklärung des Versuchs gegeben. Den Ungrund jenes Schlusses zeigt übrigens wiederum die Abänderung des Versuchs, wo man das Stück farbigen Papiers auf *weißem*, statt auf schwarzem Grunde betrachtet, bevor man das Auge auf den gleichfarbigen Grund richtet. Der subjective Fleck erscheint jetzt *weißlich*, statt schwärzlich.

6) Wenn man ein rothes Feld fixirt hat, und den Blick hinauf gegen einen weißen Grund wendet, so sieht man ein graues Feld, welches aber kleiner, eben so groß oder größer, als das rothe Feld erscheint, je nachdem das weiße Papier, welches man ansieht, dem Auge näher, in gleichem oder größerem Abstände von demselben ist, als das rothe Feld. — Man lege nun ein rothes rundes Feld auf einen weißen Grund, und, nachdem man es lange mit einem einzigen Auge fixirt hat, nähere man dieses Auge der rothen Scheibe, so wird man auf der letzteren eine zweite (kleinere) rothe Scheibe von weit wenig dunkler Färbung sehen, und diese zweite Scheibe wird um so kleiner werden, je mehr sich das Auge der ersten nähert. Wenn man, statt das Auge der rothen Scheibe zu nähern, dasselbe entfernt, so sieht

man jene Scheibe von einem grünen Rande umgeben (Lehot).

Zuvörderst Einiges zur Erörterung des Versuchs selbst, der interessant genug, und, wie es scheint, noch wenig bekannt ist. Unstreitig ist die Verkleinerung oder Vergrößerung, welche das subjective Nachbild durch Näherung oder Entfernung des Grundes, auf dem man es betrachtet, vom Auge, oder des Auges vom Grunde erfährt, nur scheinbar; es selbst bleibt gleich groß; aber es deckt im ersten Falle einen verhältnißmässig kleineren, im zweiten einen verhältnißmässig größeren Theil vom Bilde des Grundes. Das Bild des Grundes ist es, was je nach der Näherung oder Entfernung vom Auge einen größeren oder kleineren Theil der Netzhaut einnimmt. Vermöge der Täuschung unseres Urtheils aber, die uns den Grund in verschiedenen Entfernungen gleich groß erscheinen läßt, beziehen wir nun die Größenänderung auf das, eigentlich unverändert bleibende Nachbild.

Lehot glaubt nun, daß, wenn bei Näherung der rothen Scheibe an das fixirende Auge die kleinere subjective Scheibe auf derselben heller oder weißlicher erscheine als der objective Rand, dieß nur daher rühren könne, daß sich eine selbstständig im Auge entwickelte Complementarfarbe zur objectiven Farbe hinzufüge und zu Weiß damit zusammensetze; dagegen nach der früheren Ansicht die Farbe der kleineren subjectiven Scheibe vielmehr dunkler erscheinen müßte, als der objective Rand.

Nun wird sich aber jeder leicht überzeugen können, daß sie wirklich so erscheint, wenn man den Versuch mit der rothen Scheibe auf schwarzem, statt auf weißem Grunde vornimmt; und man sieht bei näherer Betrachtung leicht ein, wie nach der alten Ansicht beide Fälle leicht erklärlich sind, der erste dadurch, daß das Auge in der Umgebung des Nachbilds durch das Weiß für

alle Farbenstrahlen, im Nachbilde selbst bloß für gewisse Farbenstrahlen ermüdet ist; während es im zweiten Falle in der Umgebung des Nachbilds für alle Farbenstrahlen ausgeruht hat, im Nachbilde selbst doch für gewisse erschöpft ist.

Beiläufig will ich hier noch folgenden interessanten Umstandes gedenken. Schaut man eine Lichtflamme oder irgend ein farbiges Object, was ein Nachbild zu liefern im Stande ist, aus einer größeren Entfernung als der deutlichsten Sehweite an, so wird das Nachbild im geschlossenen Auge dann kleiner zu seyn scheinen, als das Object; größer dagegen, wenn man dieses aus kleinerer Entfernung, als der deutlichsten Sehweite, anschaute. Das geschlossene Auge beurtheilt also die Größenveränderungen, welche das Nachbild je nach der Entfernung des Objects erfährt, richtiger, als das offene Auge die Veränderungen in der scheinbaren GröÙe des Objects selbst. Denn die Objecte scheinen uns, vermöge einer uns zur Gewohnheit gewordenen Association des Urtheils mit der Empfindung, bei verschiedenen, nur nicht gar zu großen, Abständen betrachtet, immer dieselbe GröÙe zu behalten; obwohl natürlich ihr Bild im Auge hiebei einen verschiedenen Raum einnimmt. Im geschlossenen Auge vermissen wir die Umstände, welche unser Urtheil hiebei leiten, und es bleibt bloß die Empfindung des Raums übrig, den das Bild auf der Netzhaut einnimmt; wobei ein unwillkürlicher Vergleich seiner GröÙe mit der GröÙe stattfindet, welche das Bild bei Betrachtung des Objects aus der deutlichsten Sehweite erlangt.

7) Plateau glaubt aus seinen Versuchen den Schluss ziehen zu können, daß nach objectiver Betrachtung einer Farbe ein oscillatorischer Zustand der Netzhaut eintrete, indem die ursprüngliche Empfindung erst eine Weile fortbestehe, dann von selbst in die complementäre übergehe, welche er angeführtermassen einem entgegengesetzten Zustande der Netzhaut beimeist; diese

complementäre Empfindung aber nicht durch ein continuirliches Schwächerwerden, sondern mit Abwechslungen der Schwächung und Wiederbelebung verschwinde, ja unter Umständen die Oscillation selbst bis zum Wiedereintritt des ursprünglichen directen Eindrucks gehe.

Diese Ansicht will ich vor jetzt im Ganzen noch unwiderlegt lassen, in sofern die hauptsächlichsten That-sachen, welche zu einer ganz anderen Ansicht führen, erst in der Fortsetzung dieser Versuche enthalten seyn werden. Inzwischen will ich doch Folgendes bemerken:

Was zuvörderst den, allerdings richtigen, von Plateau geltend gemachten, Umstand anlangt, daß das complementäre Nachbild einer Farbe, oder auch eines schwarzen oder weißen Flecks, während seiner Dauer im Auge, leicht mehrmals abwechselnd verschwinde und wieder hervortrete, so rührt er von einem, dem Wesen der Erscheinung ganz fremden, Nebenumstande her, auf den man bisher sein Augenmerk nicht gerichtet hat. Jede Bewegung des Auges oder der Augenlieder disponirt das Nachbild zum Verschwinden; ja selbst eine Bewegung des übrigen Körpers, überhaupt also Alles, wie es scheint, was die Gleichförmigkeit des Gefäfs- und Nerven-Einflusses auf das Auge stört. Man kann jedes nicht zu intensive Nachbild weißer oder schwarzer Objecte momentan zum Verschwinden bringen oder beträchtlich abschwächen, wenn man einen einzigen Schlag mit den Augenliedern über die Augen weg giebt, oder die Augen momentan rasch seitwärts wendet, sey es mit oder ohne Kopfbewegung, oder lebhaft mit dem Kopfe nickt, übrigens sofort nach jeder dieser Bewegungen genau wieder die frühere Stelle fixirt. Ja selbst, wenn man, bei möglichst unverrückt gehaltenem Auge einen lebhaften Stofs mit den Armen oder einem Fusse nach abwärts oder seitwärts in die Luft thut, verschwindet oder schwächt sich im Augenblicke des Stosses das Nachbild, belebt sich aber dann in kurzer Zeit wieder bei fixirt gehaltenem

nem Auge. Selbst auch sanfte Bewegungen des Auges, die oft unwillkürlich und unbewusst eintreten, und nur an der Bewegung des Nachbilds über das Gesichtsfeld erkannt werden, führen schon eine derartige Disposition zum Verschwinden des Nachbilds herbei.

Diese Disposition zum Verschwinden des Nachbilds durch körperliche Bewegungen zeigt sich am stärksten bei den hellen oder dunkeln (fälschlich von Andern weifs oder schwarz genannten, da sie vielmehr entschieden farbig sind) Nachbildern, die, nach Betrachtung von Schwarz auf Weifs, oder von Weifs auf Schwarz, in verbreitetem Tageslichte entstehen, weniger (wie es mir wenigstens immer geschienen hat) bei denen, die nach Betrachtung farbiger Objecte entstehen, obgleich auch bei diesen der Einfluß davon wahrnehmbar ist.

Je mehr es mir nun gelang, das Auge bei Betrachtung eines Nachbildes in vollkommener Ruhe und gleichförmiger Spannung zu erhalten, desto mehr habe ich die Erscheinung des abwechselnden Verschwindens und Wiederhervortretens der Nachbilder sich mindern sehen. Allerdings stelle ich nicht in Abrede, daß ich bei den Nachbildern, welche nach Betrachtung von Schwarz auf Weifs, oder von Weifs auf Schwarz entstehen, auch bei ganz ruhig gehaltenem Auge ein sichtliches Verschwinden und Wiederhervortreten des Bildes an derselben Stelle des Grundes öfters wahrgenommen habe: wer aber kann dafür stehen, daß nicht eine stärkere, zum Auge strömende, Blutwelle die Erscheinung momentan zerstört habe? Ueberdies reicht, wenn das Auge erst eine gewisse Zeit in Spannung durch Fixiren derselben Stelle erhalten ist, dann auch öfters die *kleinste*, fast unmerkliche, Bewegung des Augenlides, ein unmerkliches Winken damit, schon hin, das Nachbild momentan zu zerstören, und solcher kleinen unwillkürlichen Veränderungen im oder am Auge glaubt man sich in der That bei den Fällen des unbeabsichtigten Verschwindens ge-

wöhnlich bewußt zu werden, obwohl ich hier die Möglichkeit einer Selbsttäuschung nicht läugne.

Auch die in einer Fortsetzung dieser Untersuchungen näher von mir zu beschreibenden und zu erörternden sogenannten Blendungsbilder, welche man, nachdem man eine Lichtflamme oder einen andern sehr hellen Gegenstand auf dunklem Grunde betrachtet hat, bei geschlossenem Auge wahrnimmt, und die hauptsächlich von der Fortdauer des Gesichtseindrucks abhängen, sieht man öfters freiwillig verschwinden; aber nie habe ich dieses Verschwinden beobachtet, als wenn sich das Blendungsbild zuvor über das dunkle Gesichtsfeld hinweg bewegte (gleichsam aus demselben heraus bewegte), was eine Bewegung des Auges selbst voraussetzt; und es ist bemerkenswerth, dafs, wenn man anfängt, sich mit diesen Versuchen zu beschäftigen, es schwer hält, sich dieser Bewegung zu erwehren; ganz unfreiwillig dreht sich das Auge und entschwindet das Blendungsbild, gleichsam als wenn es sich unter die Augenbraunbögen verkröche, tritt aber bei neuer Fixation des Auges wieder hervor. Für die Beobachtung der verschiedenen Phasen der Erscheinung ist dieser Umstand sehr störend. Bei Fortsetzung dieser Versuche hat sich indefs dieser Uebelstand bei mir von selbst, oder vielleicht in Folge wiederholter kräftiger Bemühung, das Auge fixirt zu erhalten, völlig verloren; das Blendungsbild bleibt jetzt unverrückt im Auge stehen, und seitdem diefs der Fall ist, habe ich bei meinen fast zahllosen Versuchen damit nie mehr ein Verschwinden desselben (aufser dem endlichen) wahrgenommen.

Uebrigens liegt in diesem Umstande, dafs die sanften *unwillkürlichen* Drehungen des Auges ein Verschwinden der Blendungsbilder nach sich ziehen, etwas schwer Erklärliches; denn durch gewaltsame *willkürliche* Bewegungen des Auges oder Körpers habe ich Blendungsbilder keinesweges so zum Verschwinden zu bringen (ja

kaum zu schwächen) vermocht, als die schwächeren Nachbilder, die man, nach Betrachtung von weissen oder schwarzen Objecten auf respective schwarzem oder weissem Grunde, in verbreitetem Tageslichte bei offenem Auge sieht.

Ich will bei dieser Gelegenheit gleich noch eines anderen Umstandes gedenken, der auf die Intensität der Nachbilder oder respective Blendungsbilder von wesentlichem Einfluß seyn kann. Man schaue beispielsweise ein Fensterkreuz gegen den hellen Himmelsgrund an. Nach dem Schlufs der Augen wird man vermöge der Dauer des Gesichtseindrucks das dunkle Kreuz mit hellen Scheiben noch eine kurze Zeit erblicken; bald aber wird es in ein helles Kreuz mit dunkeln Scheiben übergehen. Wenn dieses nun schon anfängt in Undeutlichkeit überzugehen (oder auch schon früher), kneipe man momentan die Augenlider lebhaft zusammen, und lasse sie dann wieder schnell nach, oder öffne auch wohl die Augen momentan ein klein wenig. Im Augenblick des Zusammenkneipens wird sich die Erscheinung vollends verdunkeln, im Augenblick des Nachlassens aber das helle Fensterkreuz mit erneutem Glanze aufblitzen; und wiederholt man das abwechselnde Zusammenkneipen und Wiedernachlassen mehrmals in kurzen Zwischenräumen hinter einander, so kann das Kreuz fast blendend hell werden. Man kann auch durch dieß Mittel in solchen Fällen, wo das Nachbild des Fensterkreuzes gleich anfangs nicht deutlich sich zeigen will (wie bei wenig erregtem oder wenig reizbarem Auge öfters der Fall) dasselbe zum Vorschein bringen. Bei einiger Aufmerksamkeit wird man übrigens bemerken, daß während des Zusammenkneipens das Nachbild sich zwar verdunkelt, aber nicht verschwindet, und daß hiebei jedesmal das Kreuz dunkel, die Scheiben hell erscheinen, während beim Nachlass der Augenlider das umgekehrte Verhältniß stattfindet. Im Allgemeinen ist das Helle bei diesen Versuchen nicht rein weifs, das Dunkle nicht rein schwarz,

sondern farbig, wie überhaupt die Nachbilder weißer und schwarzer Objecte einen (bei Blendungsbildern schon längst bekannten) Farbenwandel zeigen, der, wie ich in der Fortsetzung dieser Untersuchungen zu zeigen suchen werde, von dem ungleichen Verhalten der verschiedenen Farbenstrahlen bei dem Phänomen der Nachbilder herührt.

Im Zusammenhange mit Vorstehendem steht unstreitig auch folgende Erfahrung: Wenn ich direct oder durch ein Farbenglas in die Sonne gesehen hatte, und das dadurch entstandene Blendungsbild schon längst im ruhig gehaltenen Auge verschwunden war, so trat doch lange nachher noch jedesmal im Moment, wo ich die Augen schloß, oder wo ich sie öffnete, ein allerdings nur unscheinbares Nachbild wieder hervor. Spuren dieser Erscheinung habe ich noch Tage lang, nachdem ich in die Sonne gesehen, wahrgenommen.

In allen diesen Fällen ist es jedoch nicht die Bewegung des Auges oder der Augenlieder an sich, wovon der Eintritt oder die Veränderung der Erscheinung abhängt, sondern der veränderte Lichteinfluss ¹⁾. Den Beweis hievon erhält man dadurch, daß, wenn man sich nach Anschauung des Fensterkreuzes sofort in ein finstres Zimmer begiebt, dann das Zusammenkneipen und Nachlassen der Augenlieder seinen Einfluß auf das Nachbild ganz verliert. Ferner, wenn man (nach zuvoriger Betrachtung des Fensterkreuzes im hellen Zimmer) im finstern Zimmer die Augen offen gegen die Wand gerichtet hält, und nun durch abwechselnde Oeffnung und Verschließung eines Lochs im Fensterladen abwechselnd Licht zuläßt und wieder abhält, so wird sich bei völlig ruhigem Auge der angegebene Wechsel in der Erscheinung des Nachbildes ebenfalls zeigen. Dieser Versuch

- 1) Selbst durch die geschlossenen Augenlieder nämlich scheint noch ein nicht unbeträchtlicher Antheil Licht hindurch, der sich durch Zusammenkneipen derselben mindert.

ist sehr frappant, man kann solchergestalt das Fensterkreuz auf der Wand mit fast gleicher Lebhaftigkeit, als in der Wirklichkeit, zur Erscheinung bringen. Auch im hellen Zimmer kann man das lebhaftes Ausblitzen der Erscheinung dadurch hervorbringen, daß man, wenn man anfangs die Augen mit den Händen verdeckt hatte, diese nun wegzieht, so daß das Licht durch die geschlossenen, wenn auch ruhig gehaltenen, Augenlider durchscheint; doch ist das Zusammenkneipen und Nachlassen der Augenlider bei meinem Auge viel wirksamer. Diese Versuche werden in der künftigen Fortsetzung dieser Abhandlung noch in anderer Beziehung Interesse gewinnen.

Den höchst interessanten Versuch, den Plateau in diesen Annalen (Bd. XXXII S. 550) zur Bestätigung seiner Ansicht eines oscillatorischen Zustandes der Netzhaut bei Erscheinung der Nachbilder anführt, und den Hr. Prof. Osann nicht zu reproduciren vermocht hat (Bd. XXXVII S. 293), ist mir ohne Schwierigkeit und wiederholt gelungen. Man wird aber aus dem künftigen Verfolg dieser Untersuchungen sehen, daß er noch andere Erklärungen zuläßt.

Dritter Abschnitt. Ueber die Abänderungen des subjectiven Nachbildes nach Verschiedenheit des Grundes, auf dem das Object betrachtet wird.

Das Vorige hat gezeigt, daß eine unterlassene Berücksichtigung der Verschiedenheit, welche die Beschaffenheit des Grundes in die Erscheinung des Nachbildes bringt, mehrfache Fehlschlüsse veranlaßt hat. Es hat mir daher nicht überflüssig geschienen, zur Begründung einer sicheren Induction, das Thatsächliche in diesem Bezuge durch eine hinreichende Abänderung der Versuche festzustellen.

Als Objecte dienten kleine Flächen farbigen Papiers (beispielsweise grünes) in der Gröfse von $\frac{1}{2}$ bis 1 Quadratzoll, quadratisch, rechteckig oder rund, was das Wesentliche der Erscheinung nicht abändert. Als Grund diente ein Bogen weisses, schwarzes oder farbiges Papier. Alle Beobachtungen wurden in verbreitetem Tageslichte angestellt. Um beim Uebergange vom primären Eindruck zum Nachbilde das Auge unverrückt zu erhalten (was übrigens bei dieser Klasse der subjectiven Erscheinungen unwesentlich ist) wurde das an einem Faden befestigte Object vom Grunde schnell weggezogen, wenn die Betrachtung des Nachbildes gegen denselben Grund geschehen sollte, auf welchem das Object betrachtet worden war, oder im Gegenfalle ein anderer Grund über das Object hingeschoben.

Die hier dargestellten Erscheinungen sind übrigens nicht so beschrieben, wie sie sich unmittelbar nach Beseitigung des Objects darstellen, sondern wie sie sich definitiv verhalten, wenn der complementare Eindruck ein entschiedenes Uebergewicht über den primären erhalten hat. In der That, wegen der anfänglichen Complication mit der Fortdauer des primären Eindrucks (die ich mich statt der von Plateau behaupteten *Succession* beider anzunehmen bewogen finde) erscheint das complementare Nachbild nicht sofort nach Beseitigung des Objects auf dem Maximum der Intensität, sondern erst einige Zeit nachher, um so später, je intensiver beleuchtet die objective Farbe war. Deshalb ist auch, wenn man einen Fleck auf schwarzem Grunde betrachtet hat, das Nachbild (auf demselben Grunde betrachtet) erst eine kurze Zeit noch heller als der Grund, und wird erst allmählig dunkler. Dasselbe lehrt der schon vorhin erwähnte bekannte Versuch, wo man nach Fixiren des Fensterkreuzes das Auge schliesst. Im ersten Momente sieht man noch die hellen Scheiben mit dunkeln Kreuz;

aber sie gehen bald in dunkle Scheiben mit hellem Kreuz über.

Uebergangen sind ferner in der nachfolgenden Zusammenstellung die, unbegreiflicherweise bis jetzt unbeachtet gebliebenen deutlich farbigen Nachbilder, welche man durch Betrachtung weißer Objecte auf schwarzem Grunde oder umgekehrt erhält, von welchen ich, im Zusammenhange mit anderen Punkten, künftig handeln werde.

I. Grünes Object, betrachtet auf weißem Grunde.

1) Nachbild auf *weißem* Grunde: roth, *heller* als der Grund; dieser mit einem deutlichen grünen Scheine überzogen. Je dunkler das Farbenobject, um so heller, aber auch weißlicher, weniger farbig das Nachbild.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: Roth, *heller* als der Grund, doch viel dunkler, als wenn, wie unter No. 1, das Nachbild auf weißem Grunde betrachtet wird, wovon man sich gut überzeugen kann, wenn man das Nachbild halb auf Schwarz, halb auf Weiß fallen läßt. Je dunkler das grüne Object, um so heller und weißlicher das rothe Nachbild. Ein nicht sehr deutlicher grüner Schein überzieht den schwarzen Grund um das Nachbild.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: weißlich, heller als der Grund; dieser von erhöhtem Grün.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: roth, lebhafter und heller als der Grund; aber keineswegs weißlich, wie unter No. 3, wo die Färbung mehr verschwindet, dagegen sie bei No. 4 einen intensiveren Eindruck macht.

II. Grünes Object, betrachtet auf schwarzem Grunde.

1) Nachbild auf *weißem* Grunde: roth, dunkler als der Grund, um so dunkler, je heller das Object war. Der Grund um das Nachbild deutlich grün überlaufen.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: ein vertieftes Schwarz mit rother Nüance, je heller das Object.

Der minder dunkle Grund undeutlich mit Grün überlaufen.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: schwärzlich; der grüne Grund sehr licht und hell.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: tiefes reines Roth, dunkler als der Grund, welcher weißlich überlaufen erscheint.

III. Weißes Object, auf grünem Grunde betrachtet.

1) Nachbild auf *weißem* Grunde: Schwärzlichgrün, dunkler als der lebhaft roth erscheinende Grund. Dieser Versuch ist wegen der starken subjectiven Färbung der ganzen Ausdehnung des Grundes sehr frappant. Wenn ich ein kleines weißes Papierfragment in die Mitte eines ganzen grünen Papierbogens lege, und das Nachbild dann auf die Mitte eines gleich großen weißen Papierbogens fallen lasse, so erscheint der ganze weiße Bogen um das Nachbild lebhaft roth, und zwar über die ganze Fläche gleichmäßig roth, abgesehen von einem helleren Schimmer in der nächsten Umgebung des Nachbildes, der um so deutlicher ist, je dunkler die objective Farbe war. Uebrigens findet diese Gleichförmigkeit in der ganzen Ausdehnung des Grundes auch in den Fällen statt, wo, wie unter I. und II., derselbe sich bloß mit einem weniger deutlichen Farbenschein überzieht.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: grün, dunkler als der Grund, welcher mit deutlichem Roth überlaufen erscheint.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: sehr reines grün, dunkler als der Grund, welcher weißlich überlaufen erscheint.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: schwärzlich, oder, wenn das Roth durch viel beigemischtes Weiß sehr hell ist, schwärzlichgrün, dunkler als der Grund; der ganze Grund von sehr lebhaftem reinen Roth. Man kann sich,

wie es scheint, auf diesem Wege den Eindruck einer Farbe ohne beigemischtes Weiß verschaffen.

IV. Schwarzes Object, auf grünem Grunde betrachtet.

1) Nachbild auf *weißem* Grunde: blendendes Weißlichgrün, heller als der Grund. Dieser ist stark roth gefärbt, was ebenfalls einen sehr frappanten Eindruck gewährt.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: ein im Verhältniß zum Grunde sehr helles Weißlichgrün; der Grund stark roth überlaufen.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: ein sehr lichtes weißliches Grün, heller als der, schwärzlich überlaufene, Grund.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: weißlich, heller als der Grund, welcher von sehr reinem Roth erscheint.

V. Grünes Object auf rothem Grund betrachtet.

1) Nachbild auf *weißem* Grunde: roth, der Grund stark grün.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: roth, der Grund grün überlaufen.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: schwärzlich oder weißlich, je nachdem das objective Grün heller oder dunkler als der objective rothe Grund war; jedenfalls mit einer Nüance in's Rothe, der Grund sehr reines Grün.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: reines Roth, heller oder dunkler als der Grund, welcher graulich oder weißlich überlaufen erscheint, je nachdem das objective Grün dunkler oder heller als der Grund war, auf dem es betrachtet wurde. Auch dieser Versuch ist sehr geeignet, sich den Eindruck reiner Farben zu verschaffen.

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor:

1) Dafs allgemein das subjective Nachbild heller oder dunkler erscheint, als der Grund, auf dem man es

betrachtet, je nachdem das Object respective dunkler ist, als der Grund, auf dem man dasselbe anschaut.

2) Dafs um das Nachbild sich jederzeit die Complementarfarbe des Nachbildes, also die ursprünglich angeschaute, entwickelt; ein Umstand, den ich mich nicht erinnere, bemerkt gefunden zu haben, obwohl er (mindestens für mein Auge) schon bei geringer Aufmerksamkeit sehr deutlich und durchaus constant in die Wahrnehmung fällt. Es beruht auch auf diesem Umstande der Erfolg von III. und IV.

Nach diesen Regeln läfst sich immer leicht voraussehen, wie sich auch in Fällen, welche unter der vorigen Zusammenstellung nicht inbegriffen sind, die Erscheinung darstellen wird. Betrachten wir z. B. ein grünes oder rothes Object auf Weifs, so wird das Nachbild, auf Blau angesehen, respective rothblau oder weifslich (durch Zusammensetzung der Farbe des Nachbilds mit der Farbe des Grundes) und der blaue Grund respectiv grünlich oder röthlich nüancirt erscheinen. Diese complementäre Nüancirung des Grundes um das Nachbild ist auch in diesen Fällen, wo man das Nachbild einer Farbe auf einem nicht complementar gefärbten Grunde anschaut, oft sehr deutlich und unverkennbar; kann indess auch unmerklich werden, wenn der Grund sich obnehin der betreffenden Nüance nähert. So habe ich sie z. B. nicht wahrzunehmen vermocht, wenn ich ein grünes Object auf Schwarz betrachtete und dann das Nachbild auf Blau oder Gelb anschaute.

XIV. Ueber die Natur der Flamme; von H. Hefs.

(Aus dem Bulletin der St. Petersburger Academie; vom Verf. übersandt.)

Ein in England sehr geachtetes Lehrbuch der Chemie theilte die Körper in brennbare und verbrennende. Hr. Kemp ¹⁾ hat einige sehr interessante Versuche gemacht, um zu beweisen, daß diese Eintheilung zu dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse nicht mehr passe, indem, da die Verbrennung aus der gegenseitigen Action beider Körper entspringe, jeder von ihnen mit Recht als Verbrenner des andern betrachtet werden könne. Hr. K. liefs Sauerstoff in Wasserstoffgas verbrennen, und machte mehre andere analoge Versuche ²⁾.

Ich habe mehre dieser Versuche wiederholt, und, wie zu erwarten stand, mit vollem Erfolg. Doch habe ich dabei eine sehr interessante Eigenthümlichkeit beobachtet, nämlich, daß der Sauerstoff beim Verbrennen im Wasserstoff eine *grüne* Flamme giebt. Diese Farbe ist nicht zufällig; ich habe mich davon überzeugt, indem ich Wasserstoff und Sauerstoff im Zustand der Reinheit und außerdem nur Apparate von Glas und Platin anwandte. Die grüne Farbe des im Wasserstoffgas brennenden Sauerstoffs zeigte sich unveränderlich.

In Kohlenwasserstoff verbrannt, giebt der Sauerstoff dagegen eine *gelbe* Flamme.

Da der Wasserstoff im Sauerstoff verbrannt eine bleiche und etwas gelbliche Flamme giebt, so sieht man, daß die Flamme unter andern *von der Natur der Atmosphäre, in welcher die Verbrennung stattfindet*, ab-

1) Journ. f. pract. Chemie, Th. III S. 44.

2) Berzelius's Jahresbericht, XV, p. 77

hängt. Auch nimmt die Flamme nach der Natur der sie unterhaltenden Atmosphäre eine verschiedenartige Ausdehnung an. Sie ist gröfser im reinen Wasserstoffgase als im Kohlenwasserstoffgase, was natürlich davon abhängt, dafs, zur Verbrennung eines gleichen Volums Sauerstoffgas, vom Wasserstoffgase ein gröfseres Volum als vom Kohlenwasserstoffgase erforderlich ist.

Läfst man Sauerstoff in eine Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff durch eine sehr enge Oeffnung, aber mit verhältnifsmäfsig gröfserer Geschwindigkeit strömen, so hört die Verbrennung auf eine ganz analoge Weise auf, wie man bei einer Gasflamme sehen kann, wenn man das Ausströmen des Gaslichts bis zu einem gewissen Punkt beschleunigt.

XV. *Ueber die chemischen Zersetzungen mittelst einfacher hydro-elektrischen Apparate; von Hrn. Becquerel.*

(*Compt. rend. T. VI p. 125.*)

Im December 1835 beschrieb ich einen hydro-elektrischen Apparat, mit Hülfe dessen man ähnliche Zersetzungen wie mit der Volta'schen Säule bewirken kann ¹⁾. Seitdem ist dieser Apparat der Gegenstand der Untersuchung mehrerer Physiker gewesen. Einige haben die von mir angegebenen Thatsachen geläugnet, Andere bestätigt ²⁾. Vor Kurzem habe ich Gelegenheit gehabt, die Wirkungsweise dieses Apparates näher zu untersuchen, und dabei einige für die elektro-chemische Theorie nicht uninteressante Resultate zu erhalten.

1) Ann. Bd. XXXVII S. 429.

2) Ann. Bd. XXXIX S. 129. Bd. XXXX S. 67. Bd. XXXXII S. 76 und 91.

Es ist gegenwärtig wohl erwiesen, daß die in chemischen Verbindungen mit den Atomen verknüpfte Elektrizitätsmenge proportional ist den Verwandtschaften, durch welche diese Atome zusammengehalten werden. Nach diesem Satz wird desto mehr Elektrizität bei dem Verbinden entwickelt, und zur Zersetzung dieser Verbindung ein desto stärkerer elektrischer Strom erfordert, als die Verwandtschaften kräftiger sind. Auch hat man gefunden, daß, wenn eine Lösung der Wirkung eines Stromes ausgesetzt wird, die von ihr in einer gegebenen Zeit zersetzte Menge proportional ist der in dieser Zeit hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge.

Andererseits sind wir geneigt, wie Hr. De la Rive, anzunehmen, daß die in der Volta'schen Säule an den beiden Polen wieder vereinigten Elektrizitäten nichts anderes sind, als die aus der chemischen Reaction der Flüssigkeit auf die äußersten Platten entsprungenen und der Wiedervereinigung entgangenen Elektrizitäten. Wenn die Intensität derselben mit der Zahl der Plattenpaare zuzunehmen scheint, so rührt dieß davon her, daß die intermediären Plattenpaare der Wiedervereinigung einen desto größeren Widerstand entgegensetzen, als ihre Zahl größer ist. Schließt man den Bogen durch einen Metalldraht, so durchlaufen diese beiden Elektrizitäten denselben augenblicklich, weil sie in ihm weniger Schwierigkeit zu ihrer Wiedervereinigung finden als im Innern der Säule. Wenn es daher durch irgend ein Mittel gelingt, die Wiedervereinigung der beiden Elektrizitäten, die durch die Wirkung des sauren Wassers auf ein Metall erzeugt sind, hinlänglich zu vergrößern, so erhält man ähnliche Effecte wie die einer Säule. Vergessen wir auch nicht, daß wenn wir bei der chemischen Wirkung zweier Körper auf einander, die mit einem dritten, flüssigen oder festen Körper in Verbindung stehen, die Elektrizität möglichst sammeln wollen, wir den Apparat so einzurichten haben, daß der zu ihrer Auffangung be-

stimmte Körper der bessere Leiter sey. Kehren wir indess zum einfachen hydro-elektrischen Apparat zurück.

Versuch I. — In ein Glas *MN* von einigen Centimetern im Durchmesser. (Siehe Fig. 5 Taf. VI des *vorhergehenden* Bandes) giefse man concentrirte Salpetersäure, und tauche nun eine Röhre *AB* hinein, die unten durch einen mit Kochsalz- und Kali-Lösung angefeuchteten Thonpfropfen von einem Centimeter Länge verschlossen, und, damit dieser Pfropfen nicht herausfalle, mit Leinwand überbunden ist. Diese Röhre sey mit concentrirter Kalilauge gefüllt. Dann tauche man in das Glas *MN* eine zweite Röhre *CD* von einigen Millimetern Durchmesser, durch deren oberes, vor der Lampe zugeschmolzenes Ende ein Platindraht geht, und die überdies Salpetersäure enthält. Eine in die Kalilauge getauchte Platinplatte werde mit diesem Draht in Verbindung gesetzt. So wie diese Verbindung gemacht ist, entwickelt sich augenblicklich Sauerstoffgas in der Röhre *AB*, wie ich in meinem früheren Aufsatz gesagt habe. In der Röhre *CD* bemerkt man keine Gasentwicklung; allein die Salpetersäure färbt sich nach und nach gelb, grün und dann blau, dabei alle dazwischen liegenden Stufen durchlaufend. Dieser Versuch zeigt offenbar, dafs, in der hydro-elektrischen Kette, die Salpetersäure zersetzt wird durch Wirkung des Stroms, der aus der chemischen Einwirkung der Säure auf das Alkali entspringt. Jedesmal so wie der Draht *CD* nicht unmittelbar die Salpetersäure berührt, hört die Gasentwicklung an der Platte in *AB* auf. Diese Bedingung wird auch ebenfalls erfüllt, wenn die Röhre *CD* Schwefelsäure von verschiedenem Grade der Concentration enthält und unten durch einen Thonpfropfen verschlossen ist. Bei der Wirkung der Säure auf das Alkali nimmt die Säure die positive, und das Alkali die negative Elektricität auf, so dafs die Platte in dem Alkali der positive, und der Draht in der Säure der negative Pol ist. Ein Theil der Sal-

petersäure verliert in diesem Fall allmählig von seinem Sauerstoff und verwandelt sich in salpetrige Säure, die sich in dem unzersetzten Theil der Salpetersäure löst. Nach der Concentration der Lösung geht die Farbe der Flüssigkeit allmählig aus Gelb in Grün und Blau über.

Versuch II. Wendet man, statt der Salpetersäure, eine, wenigstens mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser, verdünnte Schwefelsäure an, so entwickelt sich ebenfalls Sauerstoff an der im Kali befindlichen Platte, aber in geringerer Menge. An der negativen Platte findet eine entsprechende Wasserstoffgas-Entwicklung statt. Wenn die Säure mit vielem Wasser verdünnt ist, hat der elektrische Strom nicht Kraft genug, das Wasser zu zersetzen.

Versuch III. Taucht man in die Röhre *AB* eine andere, gleichfalls durch einen etwa 1 Centimeter langen Thonpfropfen verschlossene Röhre, füllt diese mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali und taucht eine von einem Streifen Lackmuspapier umhüllte Platinplatte hinein, so röthet sich dieses Papier alsbald. Man sieht hieraus, daß die Elektrizität, welche sich bei der Verbindung von Kali mit Schwefelsäure entwickelt, in derselben Flüssigkeit dasselbe zu ersetzen vermag. Bringt man an die Stelle der (schwefelsauren) Kalilösung eine Lösung von Jodkalium, so erscheint sogleich Jod an der Platinplatte.

Versuch IV. Da es wohl erwiesen ist, daß der elektrische Strom aus der Wirkung der Säure auf das Alkali entspringt, so muß man, um das Maximum des Effects zu erhalten, den Apparat so einrichten, daß sich die beiden Elektrizitäten im Moment ihrer Entwicklung auf die zu ihrer Auffangung bestimmten Platinplatten begeben.

Folgende Vorrichtung schien mir dazu am günstigsten zu seyn. Die Röhre *AB* ist unten mittelst einer feindurchlöcherten Platinkappe verschlossen, in deren Mitte ein Platindraht angelöthet, und die auswendig mit sehr dichter

ter Leinwand überzogen ist; auf diese Platte legt man eine andere, gleichfalls durchlöcherter, an welche ein Platindraht gelöthet ist, den man dann mit dem Draht der Röhre *AB* in Verbindung setzt. Diese letztere Platte hat einen umgebogenen Rand, welcher erlaubt, sie auf der Röhre zu befestigen. Bei dieser Einrichtung treten die beiden Flüssigkeiten, im Augenblicke, wo sie auf einander wirken, einen Theil der beiden entwickelten Elektricitäten an die Platinplatten ab, mit welchen die wirkenden Theile in Berührung stehen. Daraus entspringt ein Strom durch die größte Elektricitätsmenge, die wir bei der Reaction einer Säure auf ein Alkali aufzufangen vermögen. Die Entwicklung des Sauerstoffgases ist bei guter Einrichtung des Apparats sehr reichlich. Wenn die Röhre 2 Centimeter im Durchmesser hält, bedarf es nur weniger Augenblicke, um, mittelst einer zweckmäßig in *AB* getauchten Röhre, ein Kubikcentimeter Sauerstoffgas aufzufangen. Bei diesem Apparat, wie bei den vorhergehenden, muß man die Anwendung solcher Lösungen vermeiden, welche durch ihre gegenseitige Wirkung zu schwerlöslichen Verbindungen Anlaß geben, weil sonst die Contactflächen durch nicht leitende Krystalle verstopft werden, die sich dem Kreisen des Stroms widersetzen. Wenn dieß geschieht, muß man die Contactflächen abwaschen, um die Krystalle zu lösen.

Versuch V. Die Röhre *AB*, unten, wie gewöhnlich, durch einen mit Kochsalzlösung getränkten Thonpfropfen verschlossen, wird mit einer Jodkaliumlösung gefüllt, das Glas *MN* mit verdünnter Schwefelsäure, und dann die Communication zwischen den beiden Flüssigkeiten mittelst Platinplatten und eines Platindrahts hergestellt. Das Jodkalium wird zersetzt durch den Strom, der durch Wirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz entsteht. Man könnte vermuthen, daß die Abscheidung des Jods an der in das Jodkalium tauchenden Platte davon herrühre, daß die Schwefelsäure durch den Thon ge-

drungen sey und auf das Jodkalium gewirkt habe. Dem ist aber nicht so; denn man erhält dasselbe Resultat, wenn sich das Jodkalium in einer zweiten, in die erste gestellten Röhre befindet.

Nimmt man statt der Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, so wird ebenfalls Jod abgeschieden, doch ohne Entwicklung von Gas und ohne Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds. Die Wirkung des Stroms wird also gänzlich zur Abscheidung des Jods vom Kalium verwandt, das mit einer Verwandtschaft festgehalten wird, geringer als die, welche das Kupferoxyd und die Salpetersäure vereint.

Die obigen Versuche beweisen offenbar, dafs die erwähnten Zersetzungen alleinig von dem Strom bewirkt werden, der entspringt aus der chemischen Action der beiden Lösungen, welche sich, die eine in der Röhre *AB*, die andere im Glase *MN*, befinden; und dafs man, bei einer Einrichtung des Apparats, der die Wiedervereinigung der beiden bei dieser Action entwickelten Elektricitäten möglichst verhindert, chemische Effecte erhält, die denen der Säule vergleichbar sind.

XVI. *Ueber die Becquerel'sche Kette. Aus einem Schreiben von Hrn. Prof. C. H. Pfaff an den Herausgeber.*

Kiel, d. 12. Juni 1838.

— Ich hatte im Sinne Ihnen noch einen kleinen Aufsatz über Contact-Elektricität zu senden; allein ich fürchtete, es sey der Controverse schon zu viel. Schönbein müht sich vergebens ab, ein dunkles Phänomen durch ein noch dunkleres mit seinen präparirten Eisendrähten aufzuklären, — und zu welchen willkührlichen

Hypothesen über Affinitätstendenzen muß er seine Zuflucht nehmen!

Der Aufsatz von Mohr über Becquerel's Kette in dem 9. Stücke des vorigen Jahrg. S. 76 hat mich zu *neuen Versuchen* veranlaßt. So gern sich Hr. M. herauswickeln möchte: er hat neue Irrthümer begangen. Ich habe die Versuche mit einem ähnlichen, *nur größeren* Apparate wie der seinige angestellt; die beiden Flüssigkeiten in den Zellen waren durch Blase getrennt. Als Leiter, die mit dem Multiplicator verbunden waren, wurden Bleche von Platin, Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Zink gebraucht. *Alle Säuren* ohne Unterschied gaben mit einer Kalilauge einen elektrischen Strom; — er geht für alle Säuren vom Laugensalze zur Säure, *mit Ausnahme* (höchst merkwürdig), der *Salpetersäure*, wo der Strom vielmehr von der Säure nach dem Laugensalze geht. Die negativen Metalle (Platin, Gold, Silber, Kupfer) geben viel schwächere Ströme; die positiven Metalle (Zinn, Blei, Zink) viel stärkere. Auch Säuren mit Wasser geben einen Strom, eben so Kalilauge mit Wasser. — Im ersten Falle geht der Strom von dem Wasser zur Säure, im letzteren Falle von dem Kali zum Wasser.

Chlorkaliumlösung, Kochsalzlösung giebt mit Salzsäure einen bemerklichen Strom, wobei sich das Chlorkalium, Chlornatrium wie ein Alkali verhält, eben so giebt Salpeterlösung einen Strom mit Salpetersäure, schwefelsaure Natron-Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure. — Wie verträgt sich das mit der chemischen Theorie?

Eine Säule aus Zinkkupfer mit Pappen geschichtet, die mit einer Lösung von *chemisch-reinem schwefelsaurem Zink* getränkt sind, giebt einen sehr kräftigen Strom, stärker als gewöhnliches Wasser, und noch nach Monaten, wenn alles trocken ist, ladet sich der Condensator, freilich erst nach Minuten, *sehr stark*. Wie verträgt sich dies mit der chemischen Theorie?

Einige Behauptungen De la Rive's über die elektroskopischen Erscheinungen der Säule unter verschiedenen Umständen habe ich nicht bestätigt gefunden. Alles verhält sich hiebei in Uebereinstimmung mit der Volta'schen Theorie.

Moser's Versuche, dafs bei Auflösung von Zinn oder Zink in Quecksilber ein elektrischer Strom entstehe, sind mir nicht gelungen, trotz der Empfindlichkeit meines Multipliers, der auch einen Strom zwischen *Wasser* und einer *Säure*, ja zwischen zwei verschiedenen Säuren zeigte, welchen M. nicht erhalten konnte. Selbst bei Einwirkung des Kaliums auf Quecksilber erhielt ich keinen Strom. — So mufs es auch bei diesen *Ketten* aus Erregern der ersten Klasse seyn, wenn nicht etwa thermo-elektrische Wirkungen stattfinden.

XVII. *Ueber die Natur des vom Diamant und vom Blattgold durchgelassenen Lichts.*

Prof. Mac-Cullagh in Dublin vermuthete, dafs, so wie bei der Reflexion von diesen Körpern eine Phasenaenderung stattfindet, eben so auch eine bei der Refraction erzeugt werde, verschieden, je nachdem das einfallende Licht in oder senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt sey, so dafs, wenn es in einer intermediären Ebene polarisirt wäre, das durchgelassene elliptisch polarisirt seyn würde. Bei Untersuchung des von Blattgold durchgelassenen Lichts fand sich dies bestätigt. Dieselbe Bemerkung erklärt das Auftreten einer Doppelbrechung bei gewissen Diamanten, welche nur ein einfaches Bild geben. Wahrscheinlich werden noch andere Edelsteine dieselbe Eigenschaft besitzen. (*Proceedings of the Roy Irish. Acad. p. 27.*)
